# ORGANIC ELECTROCHEMISTRY

*An Introduction and a Guide*

Second Edition, Revised and Expanded

*Edited by*
*MANUEL M. BAIZER*
*University of California*
*Los Angeles, California*
*and*
*University of California*
*Santa Barbara, California*

*HENNING LUND*
*Aarhus University*
*Aarhus, Denmark*

MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK and BASEL

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Перевод с английского

канд. хим. наук **Г. П. Гириной,**
канд. хим. наук **В. А. Кокорекиной,**
канд. хим. наук **А. С. Мендковича**

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

докт. хим. наук *В. А. Петросяна*
и докт. хим. наук *Л. Г. Феоктистова*

КНИГА ПЕРВАЯ

Москва ·Химия·1988

Рекомендовано академиком Н. К. Кочетковым
и секцией редсовета издательства

УДК 541.13 : 547

Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1/Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда.— Пер. с англ./Под ред. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова.— М.; Химия, 1988. 469 с.
ISBN 5-7245-0607-6 (Кн. 1).— ISBN 5-72-0132-5

Фундаментальный труд, посвященный электрохимическим процессам с участием органических соединений. Освещены основные аспекты этой быстро развивающейся области науки — теоретические и методические основы электросинтеза, электрохимическое поведение соединений основных классов, основные типы их превращений с разрывом и образованием новых связей, лабораторные реакции и промышленные процессы, свойства и способы очистки используемых электролитов и растворителей.

Для химиков-органиков и электрохимиков, инженеров-технологов, преподавателей вузов и аспирантов.

Табл. 59. Ил. 116. Библиогр. 4797 назв.

О $\frac{1803000000\text{-}005}{050(01)\text{-}88}$ 5-88

© 1983 Marcel Dekker, Inc.

ISBN 5-7245-0607-6 (СССР) (Кн. 1)
ISBN 5-7245-0132-5 (СССР)
ISBN 0-8247-6855-8 (США)

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1988 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию 16
Предисловие к первому изданию 17
Список авторов 19
Некоторые термины и сокращения 19

**Глава 1. Вводный очерк.** *М. Бейзер, Х. Лунд* 21

1.1. Примеры использования электролиза в синтезе 22
1.1.1. Превращения функциональных групп 22
1.1.2. Реакции замещения 23
1.1.3. Реакции присоединения 23
1.1.4. Реакции сочетания 24
1.1.5. Реакции расщепления 25
1.1.6. Непрямой электролиз 25
1.1.7. Полимеризация 25
*Библиографический список* 26

I. ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ. ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ 27

**Глава 2. Основные понятия.** *Ж. Коки* 27

2.1. Введение 27
2.2. Основные электродные явления 30
2.2.1. Химическое и электрохимическое окисление и восстановление органических соединений 30
2.2.2. Качественная интерпретация вольтамперных кривых в простых системах 33
2.2.3. Уравнение кривой плотность тока — потенциал для простых систем 41
2.3. Влияние сопряженных химических реакций 52
2.3.1. Введение 52
2.3.2. Вероятные пути протекания конкретного процесса 55
2.3.3. Принципы расчета кривых ток — потенциал 56
2.4. Проблемы, связанные с гетерогенной природой электрохимических реакций 63
2.4.1. Введение 63
2.4.2. Теория двойного слоя 64
2.4.3. Адсорбционные явления 70
2.4.4. Поверхностные явления на твердых электродах 76
2.5. Связь между структурой и электрохимическими свойствами 79
2.5.1. Соотношение между потенциалами окисления и восстановления и энергией молекулярных орбиталей 79
2.5.2. Нетермодинамические соотношения 82
2.6. Роль реакционной среды 83
2.6.1. Влияние среды на электродные реакции 84
2.6.2. Влияние среды на сопряженные химические реакции 85
*Библиографический список* 87

**Глава 3. Методы исследования электрохимических реакций органических соединений.** *О. Хаммерих, Б. Свенсмарк, В. Паркер* 90

3.1. Введение 90
3.2. Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия 92
3.2.1. Введение 92

3.2.2. Обсуждение эксперимента 92
3.2.3. Реакции с переносом заряда 97
3.2.4. Сопряженные химические реакции 100
3.2.5. Детальный анализ методов вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала 103
3.2.6. Применение вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и циклической вольтамперометрии 105
3.3. Методы, основанные на ступенчатом изменении потенциала и тока 110
3.3.1. Хроноамперометрия 110
3.3.2. Хронокулонометрия 114
3.3.3. Хронопотенциометрия 115
3.4. Полярография 117
3.4.1. Основные положения 117
3.4.2. Применение полярографии 121
3.5. Методы, основанные на принудительной конвекции; использование вращающихся электродов 123
3.5.1. Общие представления 123
3.5.2. Вращающийся дисковый электрод 125
3.5.3. Вращающийся дисковый электрод с кольцом 129
3.5.4. Вращающиеся электроды других типов 133
3.5.5. Применение вращающихся дисковых электродов для изучения кинетики гомогенных процессов 135
3.6. Кулонометрия 136
3.7. Комбинированные электрохимические и оптические методы 139
3.7.1. Общие представления 139
3.7.2. Проведение эксперимента и применение 141
3.8. Спектроскопия ЭПР 148
*Библиографический список* 152

**Глава 4. Связь между микро- и макропроцессами.** *П. Зуман* 157
4.1. Факторы, определяющие различие между процессами микро- и макроэлектролиза 157
4.2. Вольтамперометрия 158
4.3. Кулонометрия 163
4.4. Выводы и рекомендации 164
*Библиографический список* 164

**Глава 5. Практические вопросы электролиза.** *Х. Лунд* 165
5.1. Введение 165
5.2. Ячейки для электролиза 167
5.2.1. Ячейки с плоскими электродами 171
5.2.2. Ячейки с объемными электродами 179
5.2.3. Ячейки специального назначения 180
5.3. Диафрагмы 180
5.3.1. Пористые диафрагмы 181
5.3.2. Ионообменные мембраны 181
5.4. Электроды 182
5.4.1. Катоды 184
5.4.2. Аноды 186
5.4.3. Полупроводниковые электроды 187
5.4.4. Оптически прозрачные электроды 188
5.4.5. Электроды с модифицированной поверхностью 188
5.5. Электроды сравнения 191
5.5.1. Электроды первого рода 194
5.5.2. Электроды второго рода 195
5.5.3. Редокс-электроды 198
5.6. Растворители 199
5.6.1. Протонные растворители 204
5.6.2. Апротонные растворители 210
5.6.3. Концентрированные растворы солей 221



5.7. Электролиты 222
5.7.1. Анионы 224
5.7.2. Катионы 226
5.7.3. Полиэлектролиты 226
5.7.4. Буферные растворы 227
5.8. Источники напряжения и кулонометры 227
5.8.1. Источники напряжения 228
5.8.2. Кулонометры 229
5.9. Практические советы 229
5.9.1. Электрическая схема 230
5.9.2. Реакции на противоэлектроде 230
5.9.3. Удаление кислорода 230
5.9.4. Удаление примесей 231
5.9.5. Обнаружение промежуточных частиц 231
5.9.6. Определение числа электронов 231
5.9.7. Обработка реакционной смеси 232
*Библиографический список* 232

II. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ГРУППАМ 243

**Глава 6. Восстановление углеводородов.** *Р. Дитц* 243
6.1. Образование анион-радикалов 244
6.2. Реакции анион-радикалов 247
6.2.1. Протонирование 247
6.2.2. Гомогенное окисление 255
6.2.3. Реакции присоединения 258
6.2.4. Димеризация и полимеризация 260
6.3. Образование дианионов и их реакции 261
6.4. Восстановление карбениевых ионов 265
*Библиографический список* 255

**Глава 7. Восстановление галогенсодержащих соединений.** *Л. Г. Феоктистов* 270
7.1. Образование углеводородов или менее галогенированных соединений 271
7.2. Образование непасыщенных и циклических соединений 275
7.3. Восстановительное сочетание 280
7.4. Образование металлорганических соединений 280
7.5. Строение галогенидов и условия восстановления 281
*Библиографический список* 284

**Глава 8. Восстановление нитросоединений.** *Х. Лунд* 289
8.1. Алифатические нитросоединения и их производные 289
8.1.1. Нитроалканы 289
8.1.2. Нитрозосоединения 297
8.1.3. Оксимы 297
8.1.4. Алкилгидроксиламины 298
8.1.5. Азокси- и азосоединения, гидразины 298
8.1.6. Диазосоединения 299
8.1.7. Эфиры азотной кислоты 300
8.2. Ароматические нитросоединения и их производные 300
8.2.1. Мононитробензолы 300
8.2.2. Динитробензолы 307
8.2.3. Нитрозосоединения 310
8.2.4. Фенилгидроксиламины 311
8.2.5. Азоксибензолы 311

8.2.6. Азобензолы 311
8.2.7. Гидразобензолы 313
8.2.8. Соли диазония 313
8.3. *N*-Нитрамины, *N*-нитрозамины и *N*-нитрозамиды 313
8.3.1. *N*-Нитрамины 313
8.3.2. *N*-Нитрозамины 314
8.3.3. *N*-Нитрозамиды 314
*Библиографический список* 315

**Глава 9. Восстановление насыщенных карбонильных соединений и их производных.** *Л. Г. Феоктистов, Х. Лунд* 319
9.1. Введение 319
9.2. Образование спиртов 323
9.3. Образование гликолей и пинаконов 329
9.4. Образование углеводородов 336
9.5. Образование металлорганических соединений 339
9.6. Восстановительное сочетание 340
9.7. Строение карбонильных соединений и условия восстановления 340
9.8. Производные карбонильных соединений 341
9.8.1. Производные аммиака 342
9.8.2. Производные гидразина 344
9.8.3. Производные гидроксиламина 347
*Библиографический список* 349

**Глава 10. Восстановление α,β-ненасыщенных карбонильных соединений.** *М. Бейзер, Л. Г. Феоктистов* 358
10.1. Механизмы электродных реакций 358
10.1.1. Водные системы; зумановский анализ 360
10.1.2. Апротонные среды 360
10.2. Образование насыщенных карбонильных соединений и насыщенных спиртов 361
10.3. Улавливание промежуточных частиц 362
10.4. Восстановительная димеризация (гидродимеризация) 363
10.5. Особенности поведения хинонов 367
*Библиографический список* 367

**Глава 11. Восстановление карбоновых кислот и их производных.** *Л. Эберсон, Дж. Атли* 370
11.1. Карбоновые кислоты 370
11.2. Сложные эфиры, лактоны и ангидриды 376
11.3. Амиды, лактамы, имиды и гидразиды 381
11.4. Нитрилы 384
*Библиографический список* 385

**Глава 12. Восстановление ониевых соединений.** *Л. Хорнер* 388
12.1. Роль электролита фона 388
12.2. Соли аммония 390
12.2.1. Химическое поведение солей аммония на катоде 390
12.2.2. Ониевые амальгамы 390
12.3. Соли фосфония 392
12.4. Соли арсония 395
12.5. Соли сульфония 395
12.6. Образование илидов при электролизе солей фосфония и сульфония 396
12.7. Асимметрическая индукция при использовании оптически активных электролитов фона 395
***Библиографический список*** 397



III. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ГРУППАМ 398

**Глава 13. Окисление углеводородов.** *Л. Эберсон, Дж. Атли* 398
13.1. Механизмы реакций 399
13.1.1. Прямое окисление 399
13.1.2. Непрямое окисление 400
13.2. Ароматические и алкилароматические углеводороды 400
13.3. Алканы, алкены и алкадиены 407
13.4. Роль химических реакций 411
13.4.1. Возможные взаимодействия до переноса электрона 412
13.4.2. Реакции присоединения и замещения 413
13.4.3. Реакции сочетания 416
13.4.4. Реакции непрямого окисления 420
*Библиографический список* 420

**Глава 14. Окисление карбоновых кислот.** *Л. Эберсон, Дж. Атли* 423
14.1. Условия проведения эксперимента 425
14.1.1. Потенциал анода и плотность тока 425
14.1.2. Материал электрода 426
14.1.3. Растворители и pH 426
14.1.4. Температура 428
14.1.5. Добавки 428
14.2. Механизм реакции Кольбе 429
14.2.1. Основные проблемы 429
14.2.2. Детальное доказательство механизма 430
14.2.3. Стереохимия и адсорбция 433
14.2.4. Двухэлектронное окисление 435
14.3. Применение реакции Кольбе 437
14.3.1. Реакция сочетания радикалов 437
14.3.2. Реакции радикального замещения, присоединения и аддитивной димеризации радикалов 441
14.3.3. Реакции двухэлектронного окисления 442
14.3.4. Окисление с последующим расширением цикла, фрагментацией и элиминированием 444
14.3.5. Декарбоксилирование дикарбоновых кислот 445
*Библиографический список* 446

**Глава 15. Окисление аминов.** *Р. Лайнс* 450
15.1. Алифатические амины и бензиламины 451
15.1.1. Первичные амины 451
15.1.2. Третичные амины 452
15.1.3. Бензиламины 453
15.2. Аминоспирты 455
15.3. Аминокислоты 456
15.4. Ароматические амины 457
15.4.1. Фенилзамещенные амины 457
15.4.2. Фенилендиамины 464
15.4.3. Аминофенолы 465
15.4.4. Аминоантрацены 465
15.5. Амино- и аминофенилэтилены 466
15.5.1. Аминоэтилены 467
15.5.2. Аминофенилэтилены 467
*Библиографический список* 468

**Глава 16. Окисление кислородосодержащих соединений.** *О. Хаммерих* 470

16.1. Фенолы и их производные 470
16.1.1. Одноатомные фенолы 470
16.1.2. Гидрохиноны и пирокатехины 480
16.1.3. Эфиры гидрохинонов и пирокатехинов 483
16.1.4. Ароматические простые и сложные эфиры 487
16.2. Спирты и их производные 492
16.2.1. Бензиловые спирты и простые бензиловые эфиры 492
16.2.2. Алифатические спирты и альдегиды 495
16.2.3. Углеводы 497
16.2.4. Алифатические простые эфиры 499

*Библиографический список* 500

**Глава 17. Окисление серосодержащих соединений.** *Б. Свенсмарк* 503

17.1. Сульфиды 504
17.1.1. Моносульфиды 504
17.1.2. Дисульфиды 505
17.1.3. Тиоацетали и родственные соединения 506
17.1.4. Полисульфиды 506
17.2. Тиокарбонильные соединения 507
17.2.1. Тиокислоты 507
17.2.2. Тиоамиды 508
17.2.3. Тиомочевины 508
17.2.4. Гетероциклические тиокарбонильные соединения 508
17.2.5. Дитиокарбонаты 509
17.3. Гетероциклические системы 509
17.3.1. Гетероароматические соединения 510
17.3.2. Тритиапенталенды и 1,2-дитиолы 511
17.3.3. Тиоксантен 512
17.4. Другие соединения 513

*Библиографический список* 514

## IV. ЭЛЕКТРОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ 515

**Глава 18. Электролиз гетероциклических систем.** *Х. Лунд* 515

18.1. Электросинтез гетероциклических систем 515
18.1.1. Реакции циклизации 515
18.1.2. Реакции сужения цикла 530
18.1.3. Реакции расширения цикла 532
18.2. Электродные реакции гетероциклических систем 533
18.2.1. Соединения, содержащие один атом кислорода 533
18.2.2. Соединения, содержащие один атом серы 535
18.2.3. Соединения, содержащие один атом азота 536
18.2.4. Соединения, содержащие один атом кислорода и один атом азота 541
18.2.5. Соединения, содержащие один атом серы и один атом азота 542
18.2.6. Соединения, содержащие два атома кислорода или серы 542
18.2.7. Соединения, содержащие два атома азота 543
18.2.8. Соединения, содержащие один атом кислорода и два атома азота 550
18.2.9. Соединения, содержащие один атом серы и два атома азота 550
18.2.10. Соединения, содержащие три атома азота 550
18.2.11. Соединения, содержащие четыре атома азота 551
18.3. Электродные реакции замещенных гетероциклических соединений 554
18.3.1. Алкил- и алкенилзамещенные гетероциклы 554
18.3.2. Гидроксизамещенные гетероциклы 555
18.3.3. Формил- и оксозамещенные гетероциклы и их производные 560
18.3.4. Карбоксизамещенные гетероциклы 563
18.3.5. Соединения с азотсодержащими заместителями 564
18.3.6. Соединения с заместителями, содержащими серу 565
18.3.7. Галогензамещенные гетероциклы 565

*Библиографический список* 565

**Глава 19. Синтезы и реакции элементорганических и координационных соединений.** *Д. Уайт* 575

19.1. Электрохимические синтезы 576
19.1.1. Синтезы металлорганических соединений из алкилгалогенидов 576
19.1.2. Синтезы металлорганических соединений из олефинов 582
19.1.3. Синтезы металлорганических соединений из кетонов и монооксида углерода 586
19.1.4. Синтезы координационных соединений 587
19.1.5. Синтезы органических соединений неметаллов 588
19.2. Электрохимические реакции 591
19.2.1. Органические соединения *sp*-металлов 591
19.2.2. Органические соединения переходных металлов 598
19.2.3. Координационные соединения 608
19.2.4. Органические соединения неметаллов 614

*Библиографический список* 617

## V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫЕ ПО ТИПУ РЕАКЦИЙ 626

**Глава 20. Восстановительное сочетание.** *М. Бейзер* 626

20.1. Типы реакций сочетания 627
20.2. Механизмы сочетания 630
20.3. Углеводороды 631
20.4. Галогенсодержащие соединения 633
20.5. Нитросоединения и их производные 638
20.6. Насыщенные карбонильные соединения 639
20.6.1. Гидродимеризация 639
20.6.2. Смешанное восстановительное сочетание 641
20.7. α,β-Ненасыщенные карбонильные соединения 644
20.8. α,β-Ненасыщенные кислоты 644
20.9. Активированные олефины 646
20.10. Ониевые соединения 658
20.11. Соединения других классов 660

*Библиографический список* 664

**Глава 21. Окислительное сочетание.** *Я. Андерсон, Дж. Стоккер* 672

21.1. Ароматические соединения 672
21.1.1. Углеводороды 672
21.1.2. Фенолы и алкилариловые простые эфиры 675
21.1.3. Амины 679
21.2. Алкены 684
21.2.1. Арилэтилены и диены 684
21.2.2. Простые винловые эфиры 686
21.2.3. Аминоалкены 686
21.3. Органические анионы 687
21.4. Внутримолекулярное сочетание 692
21.5. Азот-, серо- и фосфорсодержащие соединения со связью гетероатом — гетероатом 698

*Библиографический список* 700

**Глава 22. Реакции расщепления.** *Л. Хёрнер, Х. Лунд* 703

22.1. Ониевые соединения 703

22.1.1. Соли аммония 704
22.1.2. Соли фосфония 706
22.1.3. Соли арсония 710
22.1.4. Соли стибония 710
22.1.5. Соли иодония 711
22.1.6. Соли сульфония 711
22.1.7. Реакции продуктов катодного расщепления солей фосфония и сульфония с акцепторами олефинового ряда 713

22.2. Соединения серы 714

22.2.1. Сульфоны 714
22.2.2. Сульфиды 717
22.2.3. Дисульфиды 718
22.2.4. Сульфонамиды и карбоксамиды 719
22.2.5. Эфиры сульфокислот 723
22.2.6. Эфиры ароматических *S*-тиокарбоновых кислот 725
22.2.7. Тиоцианаты 725

22.3. Элиминирование α-заместителей в циано- и карбоксисоединениях 726
22.4. Расщепление трифенилфосфина и его оксида 726
22.5. Расщепление одинарных связей 727

22.5.1. Связь углерод—углерод 727
22.5.2. Связь углерод—кислород 731
22.5.3. Связь углерод—азот 735
22.5.4. Связь углерод—галоген 736
22.5.5. Связь сера—галоген 737
22.5.6. Связь кислород—кислород 737
22.5.7. Связь азот—азот 738
22.5.8. Связь азот—кислород 739

*Библиографический список* 739

**Глава 23. Анодное замещение.** *Л. Эберсон, Дж. Атли* 744

23.1. Образование связей углерод—кислород 746

23.1.1. Гидроксилирование 746
23.1.2. Алкоксилирование 749
23.1.3. Ацилоксилирование 754
23.1.4. Замещение нитрат-ионом 759

23.2. Образование связей углерод — сера. Тиоцианирование 759
23.3. Образование связей углерод—азот 759

23.3.1. Ацетамидирование 759
23.3.2. Нитрование 768
23.3.3. Замещение азид-ионом 764
23.3.4. Замещение цианат-ионом 765
23.3.5. Пиридинирование 765

23.4. Образование связей углерод—углерод 766

23.4.1. Цианирование 766
23.4.2. Метоксикарбонилирование 769
23.4.3. Меж- и внутримолекулярное сочетание 769
23.5. Образование связей углерод—галоген 772

*Библиографический список* 773





**Глава 24. Анодное фторирование.** *И. Н. Рожков* 777

24.1. Жесткое фторирование в жидком фтороводороде 778

24.1.1. Аппаратура и условия эксперимента 778
24.1.2. Применение в синтезе 781
24.1.3. Общие закономерности жесткого фторирования 786

24.2. Мягкое фторирование в органических растворителях 788
24.3. Общее рассмотрение механизма 792

*Библиографический список* 795

VI. НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ 798

**Глава 25. Восстановление амальгамами.** *Х. Лунд* 798

25.1. Ненасыщенные соединения 799
25.2. Галогенорганические соединения 802
25.3. Ртутьорганические соединения 803
25.4. Нитросоединения и их производные 804
25.5. Карбонильные соединения и их производные 805
25.6. Карбоновые кислоты и их производные 806
25.7. Фенолы 807
25.8. Реакции разрыва связей (кроме связи углерод—галоген) 808
25.9. Реакции полимеризации 809

*Библиографический список* 810

**Глава 26. Электрохимически генерируемые реагенты.** *Ж. Симоне* 812

26.1. Медиаторы (непрямой обмен электронов) 812

26.1.1. Общие представления о каталитических процессах 812
26.1.2. Неорганические медиаторы 815
26.1.3. Органические медиаторы 820
26.1.4. Другие медиаторы 825
26.1.5. Каталитические редокс-процессы, сопровождающиеся побочными реакциями 825
26.1.6. Роль электрона (процессы типа $\overrightarrow{ECE}$) 828

26.2. Надпероксид-ион-радикал 830
26.3. Галоген 832
26.4. Водород 834

*Библиографический список* 835

**Глава 27. Восстановление сольватированными электронами.** *Х. Лунд* 839

27.1. Восстановление в среде, богатой протонами 844

27.1.1. Ароматические соединения 845
27.1.2. Алкены 846
27.1.3. Карбонильные соединения 847

27.2. Восстановление в среде аминов 847

27.2.1. Ароматические углеводороды 847
27.2.2. Алкины и алкены 848
27.2.3. Амиды 849

*Библиографический список* 850

**Глава 28. Сравнение электрохимических и аналогичных химических реакций.** *Л. Эберсон, Т. Шоно* 852

28.1. Механизмы электрохимических и химическнх реакций 852

28.1.1. Анодные процессы 857
28.1.2. Катодные процессы 860

28.2. Электрохимические и альтернативные методы синтеза 861

28.2.1. Замещение в ароматическом ядре 862
28.2.2. Перемена полярностн реагентов 863
28.2.3. Окисление 864

*Библиографический список* 866

**Глава 29. Стереохимия электродных процессов.** *Я. Андерсон, Дж. Стоккер, Л. Хорнер* 867

29.1. Роль адсорбции в ориентации молекул субстрата 869

29.1.1. Физическая адсорбция 870
29.1.2. Хемосорбция 870
29.1.3. Критерин оценки роли адсорбции 871

29.2. Реакции присоединения 873

29.2.1. Анодные реакции присоединения по двойным связям углерод — углерод 873
29.2.2. Катодные реакции присоединения по кратным связям углерод— углерод 877
29.2.3. Катодные реакции присоединения по двойной связи углерод — кислород 883
29.2.4. Катодные реакции присоединения по двойной связи углерод— азот 886

29.3. Реакции замещения 887

29.3.1. Анодные реакции 887
29.3.2. Катодные реакции 890

29.4. Реакции сочетания, расщепления и элиминирования 899

29.4.1. Реакции сочетания 899
29.4.2. Реакции расщепления 910
29.4.3. Реакции элиминирования 910

29.5. Сложность интерпретации стереохимических результатов электролиза 913
29.6. Использование оптически активных фоновых электролитов для асимметрической индукции 914

*Библиографический список* 921

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 924

**Глава 30. Промышленная органическая электрохимия.** *Д. Дэнли* 924

30.1. Конструкции электролизеров 926

30.1.1. Геометрия электролизера 928
30.1.2. Электроды 939
30.1.3. Диафрагмы 941
30.1.4. Массо- и теплоперенос 948
30.1.5. Экономические показатели 946

30.2. Промышленные электрохимические процессы 947

30.2.1. Производство адиподинитрила 950
30.2.2. Производство тетраалкилсвинца 954

*Библиографический список* 957



**Глава 31. Электрохимическая полимеризация.** *С. Вхидини, Дж. Парравино* 960

31.1. Химические и электрохимические стадии 962

31.1.1. Инициирование 963
31.1.2. Рост цепи 964
31.1.3. Обрыв цепи 968

31.2. Экспериментальные результаты 969

31.2.1. Винильная аддитивная полимеризация 969
31.2.2. Реакции полимеризации с раскрытием кольца 980
31.2.3. Поликонденсация 982
31.2.4. Стереорегулярная полимеризация 985

31.3. Электродные процессы 985

31.3.1. Электродные потенциалы и перенапряжение 985
31.3.2. Переходные процессы при ЭХП 988

*Библиографический список* 990

**Глава 32. Возможности и перспективы развития электросинтеза органических соединений.** *М. Бейзер* 994

32.1. Некоторые перспективные направления развития 995
32.1.1. Параллельный электросинтез 995

32.1.2. Замена ячеек с диафрагмой на бездиафрагменные ячейки 997
32.1.3. Гомогенный перенос электрона 997
32.1.4. Химически модифицированные электроды 998
32.1.5. Конструкции электролизеров и электродные материалы 999
32.1.6. Фотоэлектросинтез 1000
32.1.7. Электрокатализ 1000
32.1.8. Электролиз в плазме тлеющего разряда 1002
32.1.9. Синтез органических соединений без использования нефтехимических продуктов 1002
32.1.10. Биоэлектрохимия 1003
31.1.11. Электрохимически генерируемые основания 1003

*Библиографический список* 1006

*Приложение 1* 1011

*Приложение 2* 1020

*Библиографический список* 1023

С момента первого издания этой книги минуло десять лет. Этот период оказался периодом необычайных успехов во всех областях науки об электрохимических превращениях органических веществ и соответствующей технологии. Новые методы привели к новому пониманию электродных реакций. Разработаны сотни новых синтезов. Предложенные новые электродные материалы и новые типы электродных устройств и электролизеров сделали электрохимические процессы более привлекательными, чем прежде. Множество ученых, в том числе работающих в промышленности, вошло в эту область или испытало себя в ней, в чем их, по крайней мере отчасти, стимулировала монография «Organic Electrochemistry: An Introduction and a Guide»*. Обеспокоенность растущими ценами на нефтепродукты, необходимость уменьшения загрязнения окружающей среды и экономного использования энергии будут главными проблемами по крайней мере до конца этого столетия.

Это убедило нас в том, что пришло время для выпуска второго издания книги. Все главы были пересмотрены и дополнены, часть глав написана заново, некоторые заменены. Цель осталась прежней: провести читателя по подчас темным лабиринтам научных представлений и технологии органической электрохимии к ясному пониманию возможностей и ограничений метода.

В микромире соавторов и коллег десять лет — это большой срок. Двое из авторов первого издания — Г. Парравано и П. Иверсен — к несчастью, умерли, иные, например М. Рифи, отошли от этой области, а некоторые, например Л. Эберсон, связаны дополнительными обязательствами, что ограничило их активность в работе над этой книгой. К счастью, нам удалось найти им замену из числа очень квалифицированных людей, также активно работающих в области органической электрохимии. Х. Лунд, внесший столь большой вклад в первое издание, дал согласие быть соредактором нынешнего. В книгу включены новейшие наиболее важные публикации в этой области; литература прослежена вплоть до 1982 г.

*Мануэль М. Бейзер*
*Хеннинг Лунд*

* См.: Электрохимия органических соединений: Пер. с англ./Под ред. А. П. Томилова и Л. Г. Феоктистова. М.: Мир, 1976. 731 с. — *Прим. ред.*





Химик-органик, желающий использовать для синтеза каталитическое гидрирование под давлением, приобретает элементарные навыки в работе с необходимым оборудованием и без колебаний приступает к проведению эксперимента. Он понимает, что при этом затрагиваются фундаментальные проблемы массопереноса, адсорбции, химии поверхностных явлений, кинетики и т. д., однако они оказываются вне его практической задачи. Вероятно, он руководствуется принципами, изложенными в книгах по органической химии. К сожалению, такого рода обращение химика к электрохимии (если оно вообще имеет место) происходит через термодинамику, полярографию или теорию двойного слоя. Иными словами, он мог бы хорошо разобраться в проблемах, представляющих особый интерес для аналитиков или физикохимиков, для которых запись $Ox \overset{ne}{\rightleftharpoons} Red$ может означать как систему ионов железа разной зарядности, так и систему нитробензол — ион-радикал нитробензола. Он мог бы получить высшую ученую степень, не проведя ни единого опыта по электросинтезу или кинетике в области электрохимии органических соединений.

Эта книга предназначена в первую очередь для химиков-органиков и ставит своей целью показать возможности и ограничения электрохимии органических соединений, ее принципы, методы, проблемы, применение в синтезе и для объяснения механизмов реакций органических соединений, а также перспективы развития этой области знаний.

Фундаментальные проблемы, касающиеся физических явлений, которые протекают до или во время переноса электрона, здесь только бегло затронуты, поскольку имеются превосходные работы, в которых они рассмотрены весьма подробно. Особое внимание уделено химическим реакциям, сопровождающим стадии переноса электрона. Очевидно, такое ограничение приводит только к частичному описанию и пониманию явлений, однако на данном этапе большего достичь нельзя.

За последние 25 лет электрохимия органических соединений развивалась во многих направлениях. Успехи в теории, в конструировании оборудования и использовании новых методов усложнили исследуемый предмет и сделали устаревшими такие монографии (к тому же давно уже ставшие библиографической редкостью), как *C. J. Brockman*, «Electro-organic Chemistry» (1926), *S. Glasstone, A. Hickling*, «Electrolytic Oxidation and Reduction» (1935), *F. Fichter*, «Organische Elektrochemie» (1942) и *M. J. Allen*, «Organic Electrode Processes» (1958)*. Обзор

* См.: *Брокман К.* Электрохимия органических соединений. Пер. с англ./Под ред. В. В. Стендера. Л.: Химтеорет, 1937. 427 с.; *Аллен М. Дж.* Электродные процессы в органической химии. Пер. с англ./Под ред. В. П. Машовца, З. Н. Тимофеевой. Л., Госхимиздат, 1961. 180 с. — *Прим. ред.*

проф. Свэнна мл. (Technique of Organic Chemistry, vol. II, 1956) * умышленно выполнен в значительной мере прагматически.

Данная книга дает достаточно полное, хотя и не исчерпывающее представление о предмете. Проиллюстрированы характерные анодные и катодные реакции. Литературные источники цитированы достаточно подробно.

Каждый из авторов книги ведет активные исследования в той или иной области электрохимии органических соединений и сделал вклад в достижение общей цели — замены «искусства» наукой. Ж. Коки, Р. Дитц, Л. Эберсон и Х. Лунд просмотрели все разделы книги на разных стадиях ее подготовки и внесли много полезных замечаний. Я особенно благодарен доктору Л. Эберсону за его подробную и конструктивную критику.

Стало традицией, по крайней мере для тех, кто пишет обзоры, указывать на то, что в книгах со многими авторами всегда имеются частичное повторение материала, неоднородность стиля и т. д. Эта книга готовилась не в спешке, и у нас было достаточно времени для достижения однородности, если бы такая задача ставилась. Однако материал был умышленно скомпонован таким образом, чтобы его отдельные части могли быть рассмотрены в двух или более аспектах, а в тех случаях, когда единого мнения нет, можно было бы отразить разные точки зрения.

Переводы с французского и немецкого языков сделаны редактором.

---

* В кн.: Каталитические, фотохимические и электролитические реакции. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Издатинлит, 1960. См. с. 317—424. — *Прим. ред.*

*Сент Луис, Миссури,*
*сентябрь 1972 г.*

*Мануэль М. Бейзер*

## СПИСОК АВТОРОВ


*Андерсон Я.* — Anderson J. T., Abteilung für Analytische Chemie der Universität Ulm, Ulm, Bundesrepublik Deutschland
*Атли Дж.* — Utley J. H. P., Department of Chemistry, Queen Mary College, University of London, London, England
*Бейзер М.* — Baizer M. M., School of Engineering and Applied Science, University of California at Los Angeles, Los Angeles, California, and Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California, USA
*Бхадани С.* — Bhadani S. N., Department of Chemistry, Ranchi University, Ranchi, India
*Дитц Р.* — Dietz R., Research and Special Services Division, Laboratory of the Government Chemist, London, England
*Дэнли Д.* — Danly D. E., Monsanto Fiber and Intermediates Company, Pensacola, Florida, USA
*Зуман П.* — Zuman P., Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam, New York, USA
*Кокй Ж.* — Cauquis G., Centre d'Etues Nucléaires et Université de Grenoble, Grenoble, France
*Лайнс Р.* — Lines R., Raychem Ltd., Dorcan, Swindon, England
*Лунд Х.* — Lund H., Department of Organic Chemistry, Aarhus University, Aarhus, Denmark
*Паркер В.* — Parker V. D., Laboratory for Organic Chemistry, University of Trondheim, Trondheim, Norway
*Парравано Дж.* — Parravano G.
*Рожков И.* — Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва, СССР
*Свенсмарк Б.* — Svensmark B., Department of General and Organic Chemistry, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark
*Сервé Д.* — Serve D., Département de Chimie, Université de Grenoble, Grenoble, France
*Симонé Ж.* — Simonet J., Laboratiore d'Electrochimie, Universitè de Rennes, Rennes, France
*Стоккер Дж.* — Stocker J. H., Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, Louisiana, USA
*Уайт Д.* — White D. A., Exxon Chemical Company, Allendale New Jersey, USA
*Феоктистов Л.* — Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина АН СССР, Москва, СССР
*Хаммерих О.* — Hammerich O., Department of General and Organic Chemistry, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark
*Хорнер Л.* — Horner L., Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Bundesrepublik Deutschland
*Шоно Т.* — Shono T., Depatment of Synthetic Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan
*Эберсон Л.* — Eberson L., Division of Organic Chemistry, University of Lund, Lund, Sweden


## НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ И СОКРАЩЕНИЯ

*Количество электричества* (выражается в кулонах, Кл); 1 *F* (*Фарадей*) ≈ 96 500 Кл ≈ 26,8 А·ч — количество электричества, необходимое для превращения 1 экв вещества в электродном процессе с участием одного электрона.

*Реакции*: сопряженные реакции — химические реакции, предшествующие переносу электрона, следующие за ним или включенные между стадиями переноса электронов; совмещенные реакции — одновременно

осуществляемые (в одном электролизере) анодные и катодные реакции, каждая из которых приводит к полезным продуктам.

*Ток* (выражается в амперах; А = Кл/с) выход по току — отношение количества вещества, полученного при электролизе, к количеству вещества, ожидаемому согласно закону Фарадея (обычно выражается в %); концентрация тока (А/м$^2$) — объемная плотность тока, плотность тока (А/м$^2$) — ток на единицу эффективной поверхности электрода, т. е. той части поверхности, которая не экранирована и обращена к противоэлектроду.

*Электроактивный интервал* или *область потенциалов, доступная для электрохимических исследований*, — область потенциалов для данной системы растворитель — электролит, в которой можно проводить окисление или восстановление исследуемых веществ, не окисляя и не восстанавливая другие компоненты системы.

*Электроды* — материалы, контактирующие с электролитом и являющиеся проводниками тока; анод — электрод, к которому поступают электроны со стороны раствора, катод — электрод, с которого электроны переходят в раствор; рабочий, или индикаторный, электрод — электрод, на котором осуществляются исследуемые реакции; противоэлектрод, или вспомогательный электрод, — электрод, необходимый для образования замкнутой цепи в ячейке; протекающие на нем реакции обычно не рассматриваются; электрод сравнения — электрод, обычно полуэлемент, с относительно стабильным и известным значением потенциала. Чаще всего используют насыщенный каломельный электрод (нас. КЭ), нормальный каломельный электрод (норм. КЭ), нормальный водородный электрод (НВЭ).

*Электролиз* — пропускание тока через раствор. Электролиз при постоянном (контролируемом) потенциале проводят, поддерживая заданное значение потенциала рабочего электрода. В отличие от такого потенциостатического режима электролиз можно вести и в гальваностатическом режиме, поддерживая заданный ток.

*Электролит* — раствор, проводящий ток; анолит — раствор в анодной камере ячейки; католит — раствор в катодной камере ячейки, фоновый, или инертный, электролит — вещество, диссоциирующее в растворе на ионы и тем самым обеспечивающее прохождение тока через раствор, но не участвующее в реакциях переноса электрона на электродах в отличие от деполяризатора, который благодаря участию в этих реакциях препятствует росту потенциала (поляризации) электрода (термин «деполяризатор» выходит из употребления).

*Ячейка* — сосуд с раствором и электродами, а также с другими приспособлениями, необходимыми в каждом отдельном случае, например с диафрагмой или мембраной, разделяющей анодное и катодное пространства.

*ВДЭ* — вращающийся дисковый электрод.

*ВДЭК* — вращающийся дисковый электрод с кольцом.

*РДЭ* — ртутный донный электрод (донная ртуть), обычно используемый в качестве катода при осуществлении макроэлектролиза.

*РКЭ* — ртутный капающий электрод, обычно используемый в качестве катода в полярографии; капли ртути, вытекающей из капилляра, отрываются от его конца примерно каждые 3 с.

*EC*, *ECE* и т. п. — последовательность отдельных электрохимических (*E*) и химических (*C*) стадий, в совокупности характеризующая механизм электрохимической реакции.

*SET* — перенос электрона в растворе (solution electron transfer); к сожалению, иногда так обозначают и перенос одного электрона (single electron transfer).

# ГЛАВА 1 ВВОДНЫЙ ОЧЕРК

*М. Бейзер, Х. Лунд*

Настоящая книга практически полностью посвящена электрохимии органических соединений, находящихся в растворе и способных участвовать в реакциях обмена электронами с электродами. Способность к такого типа реакциям обычно связывают с присутствием в молекуле «электрофорных» фрагментов. (Термин «электрофор» был, по-видимому, введен одновременно несколькими авторами и в настоящее время получает все большее распространение. Его используют для обозначения функциональной группы, наличие которой определяет способность молекулы к электровосстановлению или электроокислению.) Во всех экспериментах обычно используют сосуд, разделенный (или неразделенный) на несколько камер ионопроницаемыми мембранами, источник постоянного (как правило) тока, вольтметр, амперметр, не менее одного положительного (анод) и одного отрицательного (катод) электродов, жидкую среду (диэлектрик) с растворенным в ней предпочтительно инертным («фоновым») электролитом и исследуемым, обычно плохо проводящим веществом.

Методы электрохимии могут быть использованы для анализа и синтеза органических соединений, установления или подтверждения структуры, исследования природы каталитической активности, изучения промежуточных продуктов, генерирования хемилюминесценции, исследования механизма процессов переноса электрона, изучения связи между структурой и электрохимической активностью, инициирования полимеризации, синтеза катализаторов и их компонентов, процессов деструкции, изучения биологических окислительно-восстановительных систем и т. д., а также для исследования кинетики, механизмов реакций, солевых эффектов, сольватации, влияния электрического поля на химические реакции и в ряде других областей науки. Поэтому весьма отрадно, что нашелся целый ряд исследователей, которые решили направить свои усилия на развитие органической электрохимии [1] *. Объединение усилий большого числа специалистов сделало возможным достижение успеха одновременно на многих направлениях. Благодаря тому, что данная область химии находится на стыке нескольких наук, большинство

* Ж. Коки отмечал, что химики-органики, впервые обратившиеся к электрохимической литературе, могут быть поражены скорее негативными, чем позитивными последствиями этой ситуации. Дело в том, что для них привычно наличие сравнительно однородной концепции. Здесь же они сталкиваются со статьями полярографистов, электрокинетиков, электроаналитиков и других узкоспециализирующихся групп ученых, каждая из которых разработала собственные концепции и терминологию и, на первый взгляд, ориентируется на общение только в пределах группы.

исследователей принесло сюда свой опыт работы в других областях химии. Химики-органики, уже работающие или только приступившие к работе в области органической электрохимии, имеют в своем распоряжении целый спектр интересных проблем (от теоретических до прикладных), некоторые из которых могут полностью отвечать их узкопрофессиональным интересам.

Возможности использования электрохимических методов могут быть продемонстрированы на конкретном примере. Так, электрохимическое восстановление нитробензола в зависимости от условий приводит [2] к *п*-аминофенолу, азоксибензолу, азобензолу, гидразобензолу, бензидину или анилину. Детали механизма стадий переноса электрона для большинства других органических соединений являются предметом интенсивного исследования. С помощью полярографии (см. гл. 3) определяют потенциал восстановления и число электронов, участвующих в процессе при данных условиях. (Изучение полярографического поведения замещенных нитробензолов было частью обширного исследования [3], посвященного установлению связи между структурой и способностью к восстановлению.) Данные циклической вольтамперометрии (см. гл. 3) свидетельствуют о том, что первой стадией электровосстановления является перенос одного электрона с образованием ион-радикала, и позволяют оценить время его жизни. Проведение электролиза в резонаторе спектрометра ЭПР (см. гл. 3) является изящным методом генерирования этой промежуточной частицы и регистрации ее спектра. (Анион-радикал нитробензола может быть использован для инициирования полимеризации акрилонитрила [4].) Электролиз нитробензола при контролируемом потенциале (см. гл. 5) позволяет с высоким выходом получать тот или иной продукт. При этом может быть использован электролизер как непрерывного (см. гл. 30), так и периодического действия [5]. Существенное влияние на выход продукта и время, необходимое для исчерпывающего электролиза, оказывает скорость вращения катода [6].

Для того чтобы помочь химикам-органикам, в данном очерке использован нетрадиционный подход, позволяющий продемонстрировать всю широту возможностей органической электрохимии. Статьи обзорного характера, посвященные специальным вопросам органической электрохимии, приведены в Приложении 1.

## 1.1. Примеры использования электролиза в синтезе

### 1.1.1. Превращения функциональных групп

**Катодный синтез гидрохлорида *N*-*трет*-бутилгидроксиламина** [7, 8.] 2-Метил-2-нитропропан (60 г-70 г) восстанавливали на Hg катоде при 30—40 °С в 400 мл смеси концентрированной хлороводородной кислоты и этанола (1 : 1) в обычной Н-образной ячейке [9], помещенной в водяную баню. Было установлено, что для достижения степени превращения, равной 90 %, необходим ток силой 2—3 А, получаемый с помощью обычного селенового выпрямителя. Перед завершением электролиза силу тока постепенно понижали, чтобы уменьшить выделение водорода, или с помощью потенциостата поддерживали потенциал катода на уровне —0,90 В (отн. хлорсеребряного электрода; в 4 н HCl). После отгонки католита получали сырой гидрохлорид, который перекристаллизовывали из смеси этанол — диэтиловый эфир (1 : 5). Выход гидрохлорида 75 -85 %, т. пл. 182—183 °С.

**Анодный синтез S-бензил-α-толуолтиосульфоната** [10]. Дибензилдисульфид (6,1 г) растворяли в смеси 300 мл уксусной кислоты и 20 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Электролиз проводили при 35 °С с использованием платиновых (50 см²) анода и катода при плотности тока 0,04 А/см². После того, как количество электричества, затраченного на электролиз, достигало 9600 Кл, растворитель отгоняли; выход продукта 92 %.

### 1.1.2. Реакции замещения

**Анодный синтез 2,4-диметоксибензонитрила** [11]. 1,3-Диметоксибензол ($10^{-2}$ моль) подвергали электролизу в смеси 100 мл дихлорметана, 100 мл 1 *М* раствора цианида натрия и 10 ммоль гидросульфата тетрабутиламмония, растворенного в 15 мл воды и нейтрализованного гидроксидом натрия. Анодом служила платиновая фольга (55 см²), катодом — нержавеющая сталь. В центре электролизера между электродами помещали высокоэффективное перемешивающее устройство, благодаря чему электролит во время эксперимента был хорошо эмульгирован. Падение напряжения на ячейке колебалось от 12 до 20 В. В начале электролиза перемешивающее устройство включали на несколько секунд, затем выключали на полминуты и включали снова, чтобы напряжение на ячейке возросло на 4—5 В по сравнению с исходным значением (указанный эффект связан, вероятно, с явлением смачивания).

После того, как количество израсходованного электричества составило 2 *F*/моль, мешалку выключали, отделяли органический слой и упаривали его досуха. Остаток растворяли в 15 мл воды и экстрагировали эфиром (3 × × 20 мл). Объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния и упаривали до объема 15 мл. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ с использованием колонки (2 м × 3 мм), заполненной инертным носителем с 5 % неопентилгликольсукцината. При упаривании выпадал нерастворимый в эфире осадок. После перекристаллизации из этанола было установлено, что это 4,6-диметоксизофталонитрил. Основной продукт, 2,4-диметоксибензонитрил, был выделен и перекристаллизован из лигроина (с т. кип. 80—110 °С); т. пл. 90—91 °С.

**Катодный синтез 1-*трет*-бутилпирена** [12]. Пирен (2,02 г, 0,01 моль) в диметилформамиде (ДМФА), содержащем иодид тетрабутиламмония (0,1 моль/л) и *трет*-бутилхлорид (20 мл) восстанавливали при —1,5 В (отн. Ag/AgI 0,1 моль/л I⁻) в обычной Н-образной ячейке с пористой стеклянной диафрагмой, ртутным катодом (35 см²) и угольным анодом. Потенциал поддерживали с помощью потенциостата. После пропускания электричества в количестве 2—2,5 *F*/моль восстановление прекращали и вводили в католит хлорания (тетрахлор-*п*-бензохинон) (4,92 г, 0,02 моль). После перемешивания раствор выдерживали в течение 2 ч, а затем выливали в воду и подкисляли. Полученную смесь экстрагировали толуолом (5 × 200 мл). После промывания и высушивания толуол отгоняли. Продукт в виде темного красно-коричневого масла отделяли от смолообразных продуктов и хлоранила на короткой колонке, заполненной оксидом алюминия, а затем разделили с помощью колоночной хроматографии на смеси диоксида кремния с 10 % кофеина; в качестве элюента использовали петролейный эфир (с т. кип. < 50 °С). Были выделены 1-*трет*-бутилпирен (52 %; т. пл. 100—100,5 °С), 4-*трет*-бутил-4,5-дигидропирен (14 %) и небольшие количества ди-*трет*-бутилпроизводных.

### 1.1.3. Реакции присоединения

**Анодный синтез 3,3,6,6-тетраметоксициклогексадиена-1,4** [13]. В качестве электролизера использовали стакан вместимостью 600 мл, снабженный термо-

метром, магнитной мешалкой и двумя электродами: сетчатым цилиндрическим платиновым анодом, окруженным цилиндрическим никелевым катодом Электроды были закреплены в стакане на расстоянии 0,75 см друг от друга с помощью специального зажима и соединены с источником постоянного тока

В электролизер помещали 400 мл раствора *п*-диметоксибензола (27,6 г, 0,02 моль) и гидроксида калия (4,0 г) в метаноле и охлаждали на бане при температуре 0 °С. Электролиз проводили в течение 6 ч при перемешивании величине тока 2 А и температуре 8—14 °С В процессе электролиза в раствор периодически добавляли метанол, чтобы компенсировать потери от испарения

После электролиза раствор упаривали на роторном испарителе (до 100 мл) и затем экстрагировали гексаном (10 × 100 мл). Гексановые фракции сушили над безводным сульфатом магния и отгоняли гексан на роторном испарителе Полученный белый кристаллический осадок перекристаллизовывали из 75 мл пентана. Выход чистого 3 3,6,6 тетраметоксициклогексадиена-1.4 27,8—28,2 г (70—71 %); т. пл. 40—43 °С

**Катодный синтез этил-4-оксо-3-фенилпентаноата [14, 15].** Этилцинамат (2 мл) восстанавливали в токе азота в Н-образной ячейке на ртутном катоде в 150 мл ДМФА, содержащего 10 мл уксусного ангидрида и 10 г оксида алюминия, при —1,85 В (отн пас КЭ). После электролиза католит разбавляли водой, нейтрализовали и экстрагировали эфиром Экстракт пропускали через колонку с оксидом кремния, используя в качестве элюента смесь ацетона и петролейного эфира (1 : 9). Выход этил 4-оксо 3-фенилпентаноата 75 %

### 1.1.4. Реакции сочетания

**Анодный синтез диметилтетрадекандиоата-1,14 [16].** В качестве электролизера использовали многогорлую круглодонную колбу; платиновый анод (4 × × 5 см) располагали между двумя платиновыми катодами (5,5 × 2,5 см).

В электролизер помещали раствор 282 г (1,5 моль) монометилового эфира пробковой кислоты и ≈0,1 моль метоксида натрия в 500 мл перегнанного метанола и подвергали электролизу при токе 1,6 А. Для удаления с электрода осадка периодически изменяли полярность электродов При увеличении pH среды > 7 раствор подкисляли уксусной кислотой и нагревали при пониженном давлении для удаления легколетучего вещества Высококипящую фракцию растворяли в смеси эфир — бензол, фильтровали, промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и высушивали После отгонки растворителя сырой продукт перекристаллизовывали из метанола Выход 225,7 г (84,7 %), т. пл 43—45 °С.

**Катодный синтез диэтиладипината [17].** Электролизером служила ячейка с разделенными анодным и катодным пространствами (см гл 5) В качестве диафрагмы использовали алундовую чашку; катодом служила ртуть, анодом — платина. Католит раствор 76,0 г этилакрилата, содержащего следовые количества ингибитора полимеризации, 75,8 г 76,5 %-ого раствора *п*-толуолсульфоната метилтриэтиламмония в 88,5 г ДМФА. Анолит: 40 мл 38 %-ого раствора той же четвертичной соли Электролиз проводили в течение 2 ч при токе 3 А и 35—40 °С Для поддержания гомогенности среды в католит по мере образования продукта добавляли диметилформамид. Значение pH католита поддерживали на уровне 7—9, периодически добавляя уксусную кислоту После завершения электролиза католит отделяли от ртути, разбавляли водой и тщательно экстрагировали дихлорметаном Промытый и высушенный экстракт перегоняли для удаления растворителей и избытка исходного вещества, а затем для выделения продукта Выход 23,6 г, т. кип. 142—148 °С (при 30 мм рт ст); выход по току ≈100 %

**Катодный синтез 1,3-диметилбициклобутана (восстановительная циклизация) [18].** В качестве электролизера использовали Н образную ячейку (см. гл 5) с пористой стеклянной диафрагмой Католитом служил раствор 50 г 1 3 дибром-1,3 диметилциклобутана в 230 мл ДМФА, содержащего бромид лития анолитом – 150 мл раствор бромида лития в ДМФА Электролиз проводили в течение 16 ч при 0,5 А. Выход 1.3-диметилбициклобутана 9—15 г (55—94 %), т кип. 54,5 °С (при 760 мм рт ст). При более высоких концентрациях исходного вещества выход уменьшается



**Анодное расщепление простых эфиров [19]** Простая по конструкции электрохимическая ячейка была собрана из стакана вместимостью ≈75 мл и стеклянной трубки, в один конец которой вплавна стеклянная диафрагма средней пористости, диафрагма была покрыта гелем, содержащим 0,1 *М* раствор перхлората лития в ДМФА и метилцеллюлозу. Трубку помещали в стакан, причем ее внутреннюю часть использовали как анодное пространство Католом служила платиновая проволока, анодом — платиновая сетка. В качестве источника напряжения применяли потенциостат.

Электролизер заполняли 0,1 *М* раствором перхлората лития в 50 –85 %-ом водном ацетонитриле. В анодное пространство добавляли 4 ммоль алкиланизолового эфира и полученный раствор подвергали электролизу при +1,65 В (отн. пас. КЭ) до тех пор, пока сила тока не уменьшалась от ≈ 200 мА (начальное значение) до <3 мА. Затем анолит упаривали при пониженном давлении и слабом нагревании до полного удаления ацетонитрила. (Для того чтобы свести к минимуму возможность протекания каких-либо реакций в кислой среде при упаривании раствора, реакционную смесь перед упариванием можно нейтрализовать Однако для большинства соединений никаких нежелательных реакций не наблюдалось и в тех случаях, когда нейтрализацию не проводили. Следует отметить, что *упаривание нельзя проводить досуха.*) Полученную водную суспензию насыщали хлоридом натрия и экстрагировали эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывали насыщенным раствором гидросульфита натрия, сушили и упаривали, получая довольно чистый (до данным ЯМР) продукт, который затем подвергали соответствующей очистке

**Катодное расщепление тритиловых эфиров [20].** 2 г (4,68 моль) тритилдецилового эфира в 50 мл 0,1 *М* раствора бромида лития в метаноле подвергали электролизу в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами (рабочий электрод — донная ртуть, противоэлектрод — платиновая пластина) при 20 °С и контролируемом потенциале (1,4 В относительно хлоросеребряного электрода) до тех пор, пока количество электричества, затраченного на электровосстановление, не достигало 1900 А·с. По окончании электролиза метанол отгоняли, а остаток растворяли в эфире Перегонкой получали 0,6 г (3,8 ммоль, 81 %) декапола. С помощью жидкостной хроматографии выделено 1,06 г (3,9 ммоль, 8,3 %) тритилового спирта.

Реакциям расщепления посвящена гл 22.

### 1.1.6. Непрямой электролиз

**Окисление спиртов с использованием иодид-иона в качестве переносчика электрона [21].** В ячейку с платиновыми или угольными электродами заливали водный раствор 2,49 г (0,015 моль) иодида калия в 15 мл воды и 0,06 моль спирта. Если спирт плохо растворим в воде или при комнатной температуре находится в твердом состоянии, следует добавлять *трет*-бутиловый спирт, гексан или их смесь. Ячейку охлаждали, пропуская через ее рубашку воду, а раствор подвергали электролизу постоянным током при интенсивном перемешивании. После пропускания электричества в количестве 4—15 *F*/моль органический слой отделяли, водный слой трижды экстрагировали эфиром. Органический слой и эфирные экстракты объединяли, промывали водным раствором тиосульфата натрия и перегоняли. Выход продуктов составлял 60 –84 %.

Вопросам непрямого электролиза посвящена гл. 26

### 1.1.7. Полимеризация

«Живущие» полимеры [22] были получены при электровосстановлении в Н-образной ячейке (см. гл 5). Вещества тщательно очищали и работу с ними проводили с использованием вакуумной техники. Растворителем служил тетрагидрофуран, а электролитами — тетрафенилбораты и тетраалкилалюминаты щелочных металлов. В качестве мономеров использовали стирол, α-метилстирол или другие производные этилена с электроноакцепторными

группами. Концентрация «живущих концов» анионных центров, измеряемая спектрофотометрически, прямо пропорциональна количеству электричества, затраченному на электровосстановление. Изменяя полярности ячейки, можно дезактивировать желаемую часть анионных центров Сохранившиеся дианионы вновь вызывают полимеризацию с тем же или с другим мономером, что позволяет получать блок-сополимеры заданного состава. Кроме того, используя соответствующее устройство с обратной связью, можно поддерживать заранее заданную концентрацию анионных центров в процессе полимеризации тех мономеров (например, метилметакрилата), которые склонны к обрыву цепи в результате внутримолекулярных реакций

Электрохимическое инициирование реакций полимеризации рассмотрено в гл. 31.

* * *

В начале века, в «классический» период развития электрохимии практические результаты в области электрохимического синтеза достигались чисто эмпирическим путем. Однако в настоящее время имеется широкий спектр методов, которые могут помочь исследователю найти оптимальные условия для осуществления конкретного электрохимического синтеза.

Для выяснения механизма электрохимических реакций и определения констант скорости отдельных стадий может быть использован ряд методов [например, полярография, производная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, вольтамперометрия на дисковом электроде с кольцом (см. гл. 3)]. Полученные сведения позволяют осуществлять выбор условий проведения электрохимической реакции.

В последние годы наблюдается бурное развитие органической электрохимии. Это обусловлено рядом причин. Стоимость электроэнергии, как уже сейчас можно предвидеть, будет расти медленнее, чем стоимость химических реагентов; электрон не загрязняет окружающую среду; контроль электрохимических процессов легко автоматизировать. С точки же зрения химика-органика ценность электрохимических исследований заключается и в том, что многие из результатов, полученных электроаналитическими методами (например, окислительно-восстановительные потенциалы, реакции переноса электрона), могут быть полезны для исследования «обычных» химических реакций.

**Библиографический список**


1. J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem., *9*, 408 (1965).
2. S. Swann, Jr., in *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger, ed.), 2nd ed., Vo., II, Wiley-Interscience, New York, 1956, pp. 385-523; F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Steinkopf, Dresden and Leipzig, 1942.
3. P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum, New York, 1967.
4. G. Mengoli, G. Farina, and E. Vianello, Eur. Polym. J., *5*, 61 (1969)
5. F. Goodridge, Chem. Process Eng., *49*, 93 (1968).
6. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc. *108*, 373 (1961).
7. P. E. Iversen and T. B. Christensen, Acta Chem. Scand., *B31*, 733 (1977)
8. P. E. Iversen, J. Chem. Educ., *51*, 489 (1974)
9. P. E. Iversen, ibid., *48*, 136 (1971).





10. F. Fichter and P. Sjostedt, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *43*, 3422 (1910)
11. L. Eberson and B. Helgée, Acta Chem. Scand., *B29*, 451 (1975)
12. P. E. Hansen, A. Berg, and H. Lund, ibid., *B30*, 267 (1976).
13. P. Margaretha and P. Tissot, Org. Synth., *57*, 92 (1977).
14. H. Lund and C. Degrand, Tetrahedron Lett., 3593 (1977)
15. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Ohmizu, J. Am. Chem. Soc., *99*, 7396 (1977)
16. J. D. Anderson, M. M. Baizer, and J. P. Petrovich, J. Org. Chem., *31*, 3890 (1966)
17. M. M. Baizer, Tetrahedron Lett., 973 (1963)
18. M. R. Rifi, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4442 (1967)
19. S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, and M. Reitano, J. Org. Chem., *40*, 1356 (1976).
20. C. van der Stouwe and H. J. Schäfer, Tetrahedron Lett., 2643 (1979)
21. T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, and M. Mizoguchi, ibid., 165 (1979).
22. B. L. Funt, U. S. Pat. 3,448,020 (1969); Chem. Abstr., *71*, 39630 (1969)


# I. ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ. ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

*Ж. Коки*

### 2.1. Введение

Данная глава знакомит химиков-органиков с основными положениями электрохимии, необходимыми для понимания различных проблем органической электрохимии. Этот материал изложен достаточно просто, в основном на качественном уровне*, поскольку предполагается, что читатель не знаком с этой областью знаний. При выборе примеров для иллюстрации тех или иных положений учитывалась их наглядность, а не подлинная научная ценность. Тем не менее химики-синтетики могут найти очень большое число примеров важных реакций в основных главах этой книги.

Многообразие и сложность явлений, которые охватывает электрохимия, можно показать даже на простом примере, приведенном ниже. Рассмотрим установку, схематически изображенную на рис. 2.1. Батарея служит источником постоянного тока, протекающего через два проводника и водный раствор, в котором диссоциирован хлорид натрия. На разных участках цепи способ, с помощью которого осуществляется прохождение тока, различен.

1. В металлических проводниках прохождение тока осуществляется электронами. В настоящее время принято считать, что направление движения электронов противоположно направлению тока.

* Строгое изложение данного материала можно найти в ряде классических работ, см., например, [1].

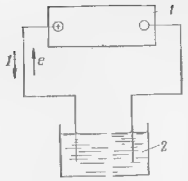



Рис. 2.1 Схема установки для проведения электролиза
*1* – источник тока, *2* — водный раствор NaCl

2. В растворе ток протекает вследствие миграции ионов $Na^+$ и $Cl^-$, которые движутся в направлениях, противоположных их знакам, в соответствии с направлением электрического поля, существующего между двумя металлическими проводниками (*электродами*).

3. На границе металл — раствор ток протекает благодаря обмену электронами между металлом и частицами в растворе. Этот обмен и представляет собой *электрохимическую реакцию*.

Электрохимия ограничивается изучением двух последних типов явлений. Однако совершенно очевидно, что необходимо рассматривать также явления, связанные с перемещением заряженных (или незаряженных) частиц в растворе (ионика), и явления, связанные с обменом электронами на электродах (электродика). В основном мы будем рассматривать последнюю группу явлений — *перенос заряда*, уделяя внимание движению частиц в растворе лишь в том случае, когда это необходимо для понимания процессов *массопереноса*, т. е. процессов подвода к поверхности электрода или отвода от этой поверхности электрохимически активных частиц.

Из предшествующего описания электрохимических явлений может создаться впечатление, что только заряженные частицы могут достигать электрода в результате миграции и что, строго говоря, лишь они могут принимать участие в электрохимической реакции. На самом деле это не так. В электрохимические реакции могут вступать нейтральная молекула и даже ион, имеющий тот же заряд, что и электрод и, следовательно, отталкивающийся от него. Наблюдающийся в этих случаях массоперенос осуществляется не вследствие миграции, а в результате *диффузии* и *конвекции*. Считают, что диффузия возникает, когда исчезновение вещества на электроде в результате переноса электрона приводит к появлению градиента концентрации по этому веществу между поверхностью электрода и раствором. При массопереносе путем конвекции раствор приводят каким-либо образом в движение относительно электрода, например перемешиванием раствора, вращением или вибрацией электрода или периодическим изменением объема электрода, как в случае ртутного капающего электрода. Во многих случаях скорость массопереноса является фактором, лимитирующим скорость, с которой данная частица может участвовать в электрохимической реакции. Такая тесная связь между массопереносом и переносом заряда очень важна для понимания электрохимических явлений и подробно она будет обсуждаться ниже (см. разд. 2.2.3).



Следует отметить, что изучение этих явлений значительно упрощается, если массоперенос не осуществляется одновременно несколькими способами. Обычно, по крайней мере в лаборатории, наиболее просто предотвратить миграцию. Для этого в раствор вводят хорошо диссоциирующую в данной среде соль, создавая ее высокую концентрацию (например, $10^{-1}$ моль/л). Концентрация вещества, электрохимическое поведение которого изучают, гораздо меньше (например, $10^{-3}$ моль/л); в этих условиях массоперенос происходит только путем диффузии и конвекции. Хорошо диссоциированный электролит, присутствующий в сравнительно высокой концентрации, называют *посторонним*, *фоновым* или *индифферентным электролитом*; последний термин указывает, что он не участвует в электрохимическом процессе *.

Основной электрохимический процесс, т. е. перенос заряда, происходит на поверхности электрода. Следовательно, электрохимию можно определить как *химию гетерогенных процессов*. В этом нет ничего необычного для химика-органика, который, например, в ходе синтеза часто проводит гидрирование на гетерогенном катализаторе. Тем не менее, химикам-органикам электрохимия позволяет открыть для себя ряд новых факторов: существование вблизи электрода электрического поля, которое необычным образом усложняет явления адсорбции и десорбции на поверхности, а также существование первого слоя раствора, контактирующего с электродом и обладающего особой структурой. Изучение этих явлений настолько важно с экспериментальной и теоретической точек зрения, что некоторые школы электрохимиков занимались и продолжают заниматься только этой проблемой.

Какими бы ни были способы, посредством которых частицы, участвующие в электрохимических реакциях, достигают электрода, как бы ни происходили адсорбция, десорбция, деформация этих частиц на его поверхности, основной процесс, протекающий на поверхности электрода, — это обмен электронами. Следовательно, электрохимия прежде всего изучает *окислительно-восстановительные реакции*. С этой точки зрения она представляла бы ограниченный интерес для химиков-органиков, если бы не исследовала более или менее сложные реакции, которые предшествуют, сопровождают или включаются между стадиями переноса заряда. Такие *сопряженные химические реакции* обусловливают огромное многообразие органических электрохимических реакций.

Эти сопряженные химические реакции в свою очередь усложняют органическую электрохимию в большей степени, чем неорганическую, прежде всего потому, что органические соединения способны участвовать в большем числе химических реакций.

* Иногда, однако, ионы индифферентного электролита могут химически реагировать с частицами, образующимися в электродном процессе.

Для химика-органика проблема исследования органической электрохимической реакции очень часто сводится к выяснению, какие химические реакции сопровождают перенос зарядов.

Основные принципы электрохимии можно изложить по-разному. Сначала целесообразно обсудить особенности строения слоя раствора, контактирующего с электродом, и вывести законы переноса заряда, обусловленных строением этого слоя. Необходимо учесть и влияние массопереноса. Влияние сопряженных химических реакций можно пока не рассматривать.

Выбранный здесь способ изложения отличается от предложенного выше тем, что электрохимические явления описаны и пояснены на основе кривых ток — потенциал. Эти кривые отражают *суммарные* проявления упомянутых явлений. Мы полагаем, что такой подход облегчит понимание электрохимических законов, однако необходимо помнить, что в этом случае мы отдаем предпочтение одному частному экспериментальному методу. Разработано много других методов, некоторые из которых часто дают более полную информацию о природе электрохимических реакций *.

## 2.2. Основные электродные явления

### 2.2.1. Химическое и электрохимическое окисление и восстановление органических соединений

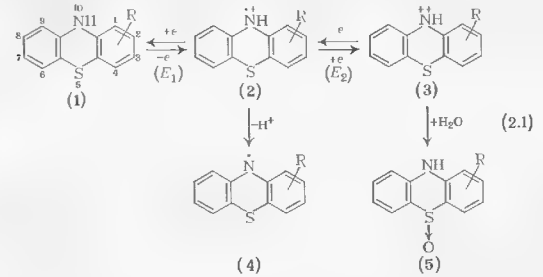
Понятие «окисление» и «восстановление» в неорганической химии определены более точно, чем в органической химии. Например, совершенно очевидно, что при окислении $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ происходит потеря одного электрона, а при восстановлении $Zn^{2+} \rightarrow Zn^{0}$ – присоединение двух электронов. В случае же органических соединений ситуация не столь очевидна: обмен электронами часто приводит к образованию или разрыву ковалентных связей.

Однако некоторые органические соединения подвергаются окислительно-восстановительным превращениям с явным переносом электронов. Классическим примером таких реакций можно назвать восстановление ароматического углеводорода щелочным металлом в безводном простом эфире до анион-радикала этого углеводорода [2]. Подобным же образом различные замещенные фенотиазины (1) можно успешно окислить до катион-радикалов (2) и дикатионов (3); если правильно выбрать среду, то можно избежать реакций, протекающих с расщеплением или

* Развиваемые в данной главе качественные представления основаны на работах: *G. Charlot, J. Badoz-Lambling, B. Tremillion*, Electrochemical reactions, Elsevier, Amsterdam, 1968 и *J. Badoz-Lambling*, in Introduction aux Methodes Electrochimiques (J. Robbin, ed), Masson, Paris, 1967; для количественной интерпретации использован способ, предложенный в работе: *J. Jacq*, Electrochim. Acta, 12, 1 (1967)



образованием связи [3], приводящих соответственно к соединениям (4) или (5).




R = H; 3-OEt (а); 3-CHO (б); 3-$NO_2$ (в)

В этом разделе мы будем рассматривать только те типы соединений, у которых перенос электроиов ие сопровождается химической реакцией. Следует отметить, что в эту категорию попадают, очевидно, все соединения, поскольку существует много доводов в пользу предположения, что при электроином обмене единовременно происходит перенос лишь одного электрона без изменения молекулярной структуры. В этом случае перенос электрона измеияет только сольватную оболочку. Однако в большинстве случаев образоваиие или разрыв ковалентных связей происходит настолько быстро после (или до) переноса электрона, что с помощью существующих экспериментальных методов невозможно обиаружить промежуточные соединения, образовавшиеся именно на стадии переноса заряда.

Два стабильных соединнения, которые превращаются друг в друга при присоединсиии или потере одного электроиа, образуют *простую систему*. Известно [4], что для такой системы можно определить стандартиый окислительно-восстановительный потенциал. Этот потеицнал сравнивают с эталонным потеициалом. В неорганической химии окислительно-восстановительные потенциалы в водиой среде сравнивают, например, с потенциалом пары $H_2/H^+$, которая не является простой системой, но потеициал которой при даиных условиях легко определить [5]. Аналогично, во всех органических или водно-органических средах стандартный потеициал простой системы определяют по отношеиию к потеициалу разумио выбранного электрода сравнения [2].

Ряд потенциалов, полученных таким образом, составляет *шкалу потенциалов* (рис. 2.2). В такой шкале сила окислителя или восстаиовителя в паре восстановитель – окислитель зависит от положения стандартного потенциала этой пары на шкале

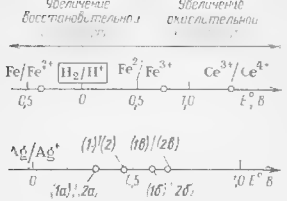



Рис. 2.2. Примеры шкалы потенциалов

*а* — шкала потенциалов измеренных в водных растворах относительно $H_2/H^+$; *б* — шкала потенциалов, измеренных в ацетонитриле (электрод сравнения $Ag/Ag^+$; $10^{-2}$ моль/л)

Так, $Ce^{4+}$ в паре $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ является более сильным окислителем, чем $Fe^{3+}$ в паре $Fe^{2+}/Fe^{3+}$. Следовательно, $Ce^{4+}$ способен окислить $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$. Аналогично, катион-радикал 3-нитрофенотиазина (2в; R=3-$NO_2$) способен окислить 3-этоксифенотиазин (1а; R = 3-$OC_2H_5$) до его катион-радикала (см. рис. 2.2).

Выше был рассмотрен перенос электрона между двумя химическими соединениями. Однако те же окислительно-восстановительные явления наблюдаются, если перенос электрона происходит между соединением в растворе и металлическим проводником (электродом), погруженным в этот раствор. Если потенциал, установившийся на электроде, измерен по отношению к потенциалу электрода сравнения, использованного при построении шкалы потенциалов (аналогичной шкале, приведенной на рис. 2.2), то с помощью этой шкалы можно сделать ряд предсказаний. Так, следует ожидать, что фенотиазин (1в; R = =3-$NO_2$) будет окисляться на электроде в ацетонитриле только в том случае, если потенциал электрода будет выше 0,65 В (отн. $Ag/Ag^+$).

До сих пор мы принимали, что перенос электронов между двумя соединениями или между соединением и электродом происходит очень быстро. Так, утверждают, что для окисления восстановленной формы в окислительно-восстановительной паре со стандартным потенциалом $E_1^\circ$ достаточно привести ее в контакт с окисленной формой окислительно-восстановительной пары с потенциалом $E_2^\circ$ (если $E_2^\circ > E_1^\circ$) (или с погруженным в раствор электродом, имеющим потенциал $E_2 (> E_1^\circ)$. В действительности это не так; кроме термодинамических факторов необходимо учитывать и кинетические факторы — скорости электронного переноса и массопереноса, которые также могут оказаться лимитирующими.

Эти соображения являются основой для интерпретации кривых ток (или плотность тока) — потенциал [$I$, $E$ (или $j$, $E$)-кривые], называемых также вольтамперными или поляризационными кривыми. Сначала мы дадим качественную интерпретацию этих кривых, а затем с помощью простых математических приемов выведем соответствующие уравнения, что позволит лучше понять физический смысл таких кривых.



### 2.2.2. Качественная интерпретация вольтамперных кривых в простых системах

**Трехэлектродная система.** Прежде чем начать обсуждение, необходимо изменить электрическую схему, приведенную на рис. 2.1. Потенциал электрода, на котором протекают электрохимические реакции, следует сопоставлять с потенциалом другого электрода. При этом имеется в виду разность потенциалов не между двумя электродами, изображенными на рис. 2.1, а между исследуемым электродом и третьим электродом, так называемым *электродом сравнения*. Потенциал электрода сравнения относительно раствора не зависит от состава раствора и от плотности тока, пропускаемого между двумя другими электродами.

Итак, система для измерения кривых ток — потенциал содержит три электрода (рис. 2.3). Электрод *1*, на котором протекает исследуемая электрохимическая реакция, называют *индикаторным* или *рабочим электродом*. Электрод *2*, которым оканчивается цепь, называют *вспомогательным* электродом, или *противоэлектродом*. Устройство, называемое *потенциостатом 4*, поддерживает разность потенциалов $E$ между электродом сравнения *3* и рабочим электродом *1* путем подачи тока, величина которого соответствует изменениям на рабочем электроде. Кривую ток — потенциал получают, регистрируя значение $I$ по мере того, как медленно и линейно во времени изменяется потенциал рабочего электрода. Явления, происходящие на противоэлектроде, обычно малоинтересны; как правило, достаточно отделить рабочий электрод от этого электрода пористой мембраной или солевым мостиком, чтобы избежать влияния продуктов, образовавшихся на противоэлектроде, на исследуемые

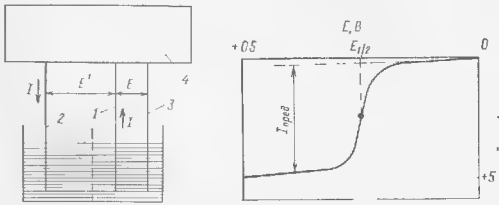



Рис. 2.3. Трехэлектродная ячейка для измерения кривых ток — потенциал

*1* — рабочий (индикаторный) электрод, *2* — вспомогательный электрод (противоэлектрод), *3* — электрод сравнения; *4* — потенциостат

Рис. 2.4. Кривая ток — потенциал, измеренная в растворе фенотиазина ($10^{-3}$ моль/л) в ацетонитриле

Фоновый электролит — $LiClO_4$ ($10^{-1}$ моль/л), электрод сравнения — $Ag/Ag^+$ ($10^{-2}$ моль/л), рабочий электрод — вращающийся диск из полированной платины (1 мм); вспомогательный электрод (противоэлектрод) — платиновая проволока, погруженная в раствор, который отделен от рабочей части электролизера стеклянным фильтром. Приведена лишь часть кривой, иллюстрирующая превращение (1) — *e* → (2) [3]

Через электрод сравнения ток или не протекает, или он очень мал, следовательно, существенных электрохимических изменений на нем не происходит. Следует отметить, что разность потенциалов $E'$, существующая между рабочим и вспомогательным электродами, не представляет особого интереса, и эту величину нельзя связать простой зависимостью с явлениями, происходящими на рабочем электроде. Далее будет показано, что как окисление, так и восстановление могут протекать на одном и том же электроде, следовательно, термины «анод» и «катод» являются весьма относительными.

**Вольтамперная кривая при наличии в растворе одного восстановителя.** Рассмотрим $I,E$-кривую (часто ее называют волной) «простой» системы, содержащей фенотиазин (**1**; R = H) и его катион-радикал (**2**; R = H) или раствор фенотиазина в растворителе типа ацетонитрила (рис. 2.4) *. Рабочим электродом служит вращающийся диск размером 1 мм из полированной платины, представляющий собой срез проволоки, запаянной в толстостенную стеклянную трубку. Когда потенциал рабочего электрода $E$ возрастает (численно), ток, вначале практически равный нулю, после достижения потенциалом определенного значения быстро увеличивается, а затем принимает предельное значение.

Кривая такого типа характерна для реакции (**1**) — $e \rightarrow$ (**2**) или, точнее, она характеризует общую кинетику этой реакции, поскольку плотность тока пропорциональна скорости, с которой происходит обмен электронов на границе фаз металл - раствор. Общая скорость процесса определяется скоростями массопереноса и переноса заряда; оба эти явления всегда наблюдаются в электрохимических процессах.

1. Скорость обмена электронами на поверхности электрода возрастает с ростом потенциала (см. ниже). Ток $I$, следовательно, увеличивается с ростом $E$.

2. Перенос молекул фенотиазина из раствора к поверхности электрода обусловлен двумя факторами: конвекцией, вызванной вращением электрода, и градиентом концентрации, существующим в тонком (около 0,1—$10^{-3}$ см) слое вблизи электрода; этот слой называют *диффузионным слоем* (или слоем Нернста).

Понимание роли двух кинетических факторов помогает объяснить форму $I,E$-кривой. На первой стадии увеличение потенциала сопровождается увеличением скорости обмена электронами, и, следовательно, возрастанием тока (начало кривой). Но уменьшение концентрации вещества (**1**) в приэлектродном слое вследствие протекания электродной реакции в конце концов приводит к тому, что скорость массопереноса этого вещества оказывается лимитирующим фактором. Ток становится независимым от потенциала (нижняя горизонтальная часть кривой). В простом примере, обсуждаемом здесь, именно диффузия ограничивает значение предельного тока, называемого поэтому *диффузионным током* $I_д$. При определенных экспериментальных условиях $I_д$ пропорционален концентрации вещества в растворе и у поверхности электрода. Другой важной характеристикой $I,E$-кривой в случае простой системы является потенциал полуволны $E_{1/2}$, т. е. потенциал, при котором ток равен $^1/_2 I_д$. Он примерно равен потенциалу $E^0$, определенному ранее.

Приведенные выше положения справедливы, если при проведении эксперимента соблюдаются следующие условия.

1. Явления миграции подавлены наличием в среде высокой концентрации инертного электролита, ионы которого не окисляются и не восстанавливаются в исследуемом интервале потенциалов.

2. Стационарные условия конвекции, при которых движение раствора относительно электрода строго определено.

3. Площадь индикаторного электрода очень мала, так что количество окисленного вещества за время измерения $I,E$-кривой пренебрежимо мало в сравнении с количеством вещества в растворе.

4. Изменение потенциала во времени должно быть достаточно медленным.

**Вольтамперная кривая при наличии одного окислителя или смеси восстановителя и окислителя.** Рассмотрим сначала раствор, содержащий только катион-радикал фенотиазина (**2**; R = H). $I,E$-кривая (рис. 2.5, кривая *2*) имеет тот же вид, что и кривая на рис. 2.4, но протекающий ток является катодным. Потенциал полуволны тот же самый, но на этот раз предельный ток пропорционален концентрации вещества, восстанавливающегося на электроде по реакции: (**2**) + $e$ $\rightarrow$ (**1**)

Если раствор содержит и окислитель, и восстановитель, образующие простую систему, то токи аддитивны. Получающаяся кривая складывается из кривых индивидуальных соединений (рис. 2.5, кривая *3*). Пусть $E_1$ — потенциал, выше которого может происходить окисление вещества (**1**), а $E_2$ — потенциал, ниже которого возможно восстановление катион-радикала (**2**);

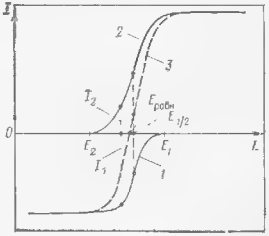



Рис. 2.5. Кривые ток — потенциал для фенотиазина (*1*), его катион-радикала (*2*) и их смеси (*3*)
Условия эксперимента те же, что приведены на рис. 2.4

* Оси координат кривой $I$—$E$ можно ориентировать восемью различными способами. Мы приняли расположение осей, рекомендованное IUPAC: отрицательные потенциалы направлены вправо, отрицательные токи — вверх (такое расположение обычно используется в работах с ртутными электродами, в частности в полярографических работах)

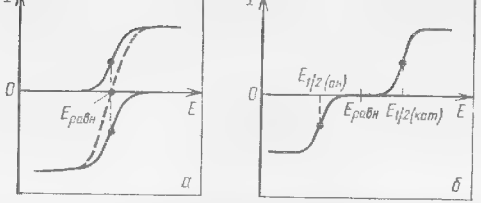



Рис. 2.6. Кривые ток — потенциал быстрой (*а*) и медленной (*б*) систем

тогда в зависимости от электродного потенциала необходимо рассмотреть три случая

1. Если потенциал электрода меньше $E_1$, то будет происходить только восстановление катиона (2); если он выше потенциала $E_2$ — только окисление соединения (1)

2. Если значение потенциала электрода находится между значениями $E_1$ и $E_2$, то будет происходить одновременное окисление и восстановление с относительными скоростями, соответствующими токам $I_1$ и $I_2$. Реально протекающий через электрод ток равен алгебраической сумме токов $I_1$ и $I_2$.

3. В частном случае, если потенциал электрода таков, что $I_1 = -I_2$, никаких изменений в целом на макроуровне не происходит, хотя имеют место и окисление, и восстановление. Но эти процессы протекают с совершенно одинаковыми скоростями (токи равны). Потенциал в этом случае является *равновесным потенциалом* $E_{равн}$ [6]; он описывается уравнением Нернста (2.2)

$$E_{равн} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{окисленное вещество}]}{[\text{восстановленное вещество}]} \qquad (2.2)$$

где $E^\circ$ — стандартный потенциал; $R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·град); $T$ — абсолютная температура; $F$ — число Фарадея, равное 96484 Кл; величины в квадратных скобках — концентрации окисленного и восстановленного вещества соответственно

**Быстрые (или обратимые) и медленные (или необратимые) системы.** Простую систему, которая дает группу кривых, аналогичных приведенным на рис. 2.5, называют *обратимой* (быстрой) системой (рис. 2.6*а*). Этот термин означает, что можно осуществить окисление или восстановление с конечной скоростью, слегка сдвинув потенциал электрода ниже или выше равновесного потенциала $E_{равн}$.

Некоторые окислительно-восстановительные системы не дают *I,E*-кривых, аналогичных кривым, приведенным на рис. 2.5. В случаях таких систем катодная и анодная ветви *I,E*-кривой (рис. 2.6*б*) расположены в столь различных областях, что вблизи $E_{равн}$ невозможно провести с измеримой скоростью ни



окисление, ни восстановление. Такие системы называют *необратимыми* (медленными). Для них также существует понятие $E_{равн}$, однако его нельзя определить при измерении *I,E*-кривой в смеси «окисленной» и «восстановленной» форм.

Выражения «обратимый» и «необратимый» не очень удачны. На самом деле, в системе, в которой получают кривые, аналогичные кривым рис. 2.6*б*, еще можно превратить окисленную форму в восстановленную (и наоборот). Для этого просто необходимо заметным образом увеличить или уменьшить электродный потенциал; в обычном химическом смысле система не является «необратимой». Кроме того, если превращение окисленной формы в восстановленную (и наоборот) нельзя провести вблизи $E_{равн}$, то это обусловлено кинетическими причинами. Плотности токов $j_1$ и $j_2$ в данном случае при потенциале, близком к $E_{равн}$, просто слишком малы. Соответственно, различие между обратимой и необратимой системами (см. рис. 2.6) носит кинетический характер. Поэтому более логично называть эти системы *быстрой* и *медленной*.

Количественное изучение *I,E*-кривых (см. разд. 2.3.3) подтверждает кинетическую основу такого различия в случае простых систем. Следует отметить, что если за переносом заряда следует химическая стадия, которая сама необратима [например, образование сульфоксида (5) из дикатиона фенотиазина (3)], тогда совокупность электрохимической и химической реакций превращает систему фенотиазин (1) и сульфоксид (5) в действительно необратимую.

**Вольтамперные кривые с несколькими волнами.** Такие кривые можно получить двумя способами.

1 Вещество, подобное фенотиазину (1), можно окислить в две последовательные стадии. Получаемая при этом кривая имеет две площадки (рис. 2.7); предельный ток первой стадии $I_{пред\,(1)}$. У каждой волны на кривой есть потенциал полуволны $E_{1/2\,(1)}$ и $E_{1/2\,(2)}$, близкий к стандартному потенциалу, характеризующему происходящий отдельный процесс: (1) — $e \rightleftarrows$ (2) и (2) — $e \rightleftarrows$ (3).

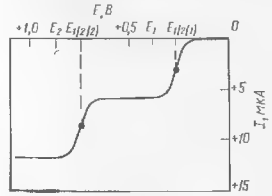



Рис. 2.7. Полная кривая ток — потенциал для фенотиазина (1) [3]
Условия эксперимента те же, что приведены на рис. 2.4

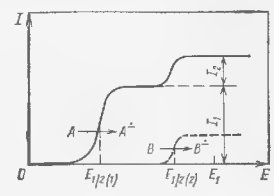



Рис. 2.8. Кривая ток — потенциал для смеси веществ A и B

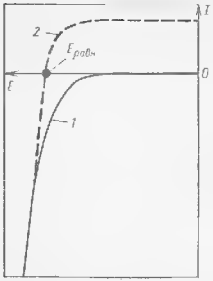



Рис. 2.9. Окисление серебряного электрода в ацетонитриле, содержащем $LiClO_4$ ($10^{-1}$ моль/л):

*1* — в отсутствие другого вещества в растворе; *2* — в присутствии $AgClO_4$ ($10^{-3}$ моль/л)

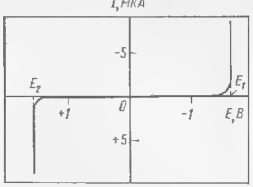



Рис. 2.10. Область электроактивности в растворе $Et_4NClO_4$ ($10^{-1}$ моль/л) в нитробензоле на полированном платиновом вращающемся дисковом электроде (электрод сравнения Ag/$AgClO_4$, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [7]

При потенциале $E_1$ фенотиазин (**1**) превращается на электроде исключительно в катион-радикал (**2**), а при потенциале $E_2$ — непосредственно в дикатион (**3**).

2. Поскольку токи обычно аддитивны, на *I,E*-кривой могут быть две площадки, если в растворе присутствуют два вещества (*A* и *B*), каждое из которых образует простую систему с соответствующими потенциалами полуволн $E_{1/2\,(1)}$ и $E_{1/2\,(2)}$ (рис. 2.8). На электроде при потенциале $E_1$ будут одновременно протекать реакции с обоими веществами со скоростями, соответствующими токам $I_1$ и $I_2$.

**Вольтамперные кривые при растворении материала электрода. Пример электрода сравнения.** В некоторых случаях в электродной реакции может принимать участие электродный материал, тогда на кривой *I,E* площадка отсутствует, поскольку не наблюдается уменьшения концентрации вещества в приэлектродном слое, как описано ранее. Это наглядно показано на примере серебряного электрода, помещенного в ацетонитрил, содержащий в качестве фонового электролита $LiClO_4$ ($10^{-1}$ моль/л) (рис. 2.9, кривая *1*). Совершенно очевидно, что такой электрод нельзя использовать в экспериментах, где требуются потенциалы более высокие, чем те, которые необходимы для окисления серебра

Теперь предположим, что упомянутый выше раствор содержит еще $AgClO_4$ ($10^{-3}$ моль/л). По аналогии с кривой *3* на рис. 2.5 на *I,E*-кривой в этом случае будет катодная ветвь (см. рис. 2.9, кривая *2*), соответствующая восстановлению: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$. Поскольку система Ag/$Ag^+$ является быстрой, *I,E*-кривая пересекает ось потенциалов в точке, соответствующей равновесному потенциалу $E_{равн}$. Последний вычисляется по



уравнению Нернста, которое в этом случае [6] приобретает вид (2.3).

$$E_{равн} = E^\circ + (RT/F) \ln [Ag^+] \qquad (2.3)$$

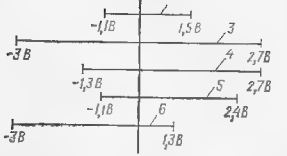
Поскольку *I,E*-кривая в области пересечения с осью потенциалов идет очень круто, то электродный потенциал будет меняться очень немного даже в случае протекания значительного тока.

Система, в которой проволока из окисляющегося металла погружена в раствор, содержащий соль того же металла с известной концентрацией, представляет собой электрод сравнения, аналогичный обсуждаемому в разд. 2.2.2. Очевидно можно реализовать много других типов электродов сравнения (см. гл. 5).

**Окисление и восстановление среды. Доступная для электрохимических исследований область потенциалов и остаточный ток.** На *I,E*-кривой предельный ток отсутствует, если ток обусловлен окислением или восстановлением растворителя или фонового электролита, концентрация которого всегда высока. В этих случаях вблизи электрода сохраняется некоторая конечная концентрация окисляющегося или восстанавливающегося вещества. Такие кривые получают, если потенциал рабочего электрода имеет очень отрицательные или очень положительные значения. На рис. 2.10 схематически показана кривая, полученная при погружении платинового электрода в раствор нитробензола, содержащий $10^{-1}$ моль/л перхлората тетраэтиламмония. Установлено [7], что реакция, обуславливающая резкий подъем тока при потенциале около 1,5 В (отн. Ag/$AgClO_4$; $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), представляет собой восстановление растворителя до его анион-радикала. В положительной области резкое увеличение тока при $\approx$1,5 В, очевидно, следует отнести к окислению иона $ClO_4^-$ [8].

Доступная для электрохимических исследований область потенциалов (область электроактивности) * ограничена потенциалами, при которых наблюдается резкое увеличение тока в положительной и отрицательной областях потенциалов. В этой области потенциалов процессы окисления и восстановления протекают, не сопровождаясь (с заметной скоростью) процессами окисления или восстановления компонентов среды. Граничные потенциалы этой области определяются неточно, поскольку они зависят от того, что понимать под «заметной скоростью». Эта скорость, среди прочих факторов, зависит от природы материала электрода (которую всегда следует указывать) и от плотности тока (на этом электроде), выше которой электрохимическая реакция среды может маскировать реакции исследуемых веществ. На практике доступная для электрохимических исследований область ограничена значениями $E_1$ и $E_2$; за пределами этих значений исследуемые электрохимические реакции уже

* Эту область потенциалов называют также электроактивным интервалом.




для нескольких растворителей, содержащих $Et_4NClO_4$ ($10^{-1}$ моль/л), на платиновом электроде (потенциалы приведены относительно каломельного электрода в водной среде):

*1* — каломельный электрод в водной среде, *2* — вода, *3* — ацетонитрил; *4* — нитрометан; *5* — нитробензол; *6* — диметилсульфоксид

нельзя изучать классическими методами электрохимии. Строго говоря, поскольку сам электрод может обусловить границы протяженности этой области (см. разд. 2.2.2 относительно серебряного электрода), то предпочтительнее говорить о доступной для электрохимических исследований области для всей системы электрод — среда, причем последняя включает растворитель и фоновый электролит.

Понятие «электроактивность вещества» тесно связано с понятием доступной для электрохимических исследований области: вещество электроактивно в данной среде и на данном электроде, если оно может окисляться или восстанавливаться в пределах упомянутой области

Учитывая изложенное выше, интересно сравнить интервалы электроактивности нескольких систем электрод - среда. Подобное сравнение позволяет установить, например, какая система подходит для окисления трудноокисляемого вещества, т. е. вещества, окисляемого при очень положительных значениях потенциала. Однако такое сравнение связано с фундаментальной проблемой: существованием универсального электрода сравнения, имеющего одинаковый потенциал во всех рассматриваемых средах. Потенциал электрода сравнения зависит от свободных энергий сольватации составляющих его соединений (см. разд. 5.5); эти энергии обычно изменяются в зависимости от состава среды. Эту проблему чаще всего разрешают путем использования электрода сравнения, компоненты которого слабо сольватируются в любой среде. Например, пара ферроцен — феррициний представляет собой быструю простую систему, потенциал которой, измеренный на платиновом электроде, практически не зависит от природы растворителя. Оба вещества этой пары имеют большие объемы; свободные энергии их сольватации очень малы [92].

Используя такую систему, можно представить диаграмму (рис. 2.11), потенциалы которой сравнены с потенциалом классического электрода сравнения — насыщенного каломельного электрода в водной среде. Следует отметить, что доступные для электрохимических исследований области в органических средах обычно шире, чем в водных.

На кривых, аналогичных кривой на рис. 2.10, полученных при высокой чувствительности регистрирующей системы, в интервале потенциалов $E_1$ и $E_2$ заметен небольшой ток. Этот



*остаточный ток* обусловлен несколькими причинами: заряжением электрода (см. разд. 2.4.2); окислением или восстановлением пленок на поверхности электрода (см. разд. 2.4.4); кроме того, он возникает из-за окисления или восстановления следов примесей, неизбежно присутствующих в растворе.

### 2.2.3. Уравнение кривой плотность тока — потенциал для простых систем

Уравнение $j,E$-кривой представляет собой математическое соотношение между плотностью тока, протекающего через рабочий электрод, и потенциалом (относительно электрода сравнения), который устанавливается при этой плотности тока; в определенных случаях числовое значение одного из этих параметров может быть дано как функция другого

Далее мы выведем это уравнение, принимая во внимание условия и ограничения, которые были перечислены в разд. 2.2.2. Для этого необходимо последовательно рассмотреть математическое описание массопереноса и переноса заряда. Наконец, мы сравним эти два явления, учитывая, что на поверхности электрода не происходит ни образования, ни накопления заряда или вещества.

При изучении массопереноса мы ограничимся обсуждением случая плоского электрода, погруженного в раствор; будем считать, что раствор простирается на бесконечное расстояние от электрода. Кроме того, мы пренебрежем особыми явлениями, которые происходят у поверхности электрода.

**Массоперенос.** Исследованиями в области гидродинамики было показано [9], что уравнение, которое описывает перенос вещества в растворе к плоской поверхности, контактирующей с этим раствором, имеет вид (2.4)

$$D\,(d^2c/dx^2) - V\,(x)\,(dc/dx) = dc/dt \qquad (2.4)$$

где $x$ расстояние от данной точки в растворе до плоской поверхности; $c$ — концентрация вещества в этой точке в момент времени $t$; $D$ коэффициент диффузии этого вещества (обычно в $см^2/с$); $V(x)$ компонент, нормальный к плоскости, зависящий от относительной скорости движения раствора; $V(x)$, выраженный в см/с, отражает явление конвекции; в случае чистой диффузии, когда раствор неподвижен относительно плоскости, $V(x) = 0$

В этом разделе мы рассмотрим только случай вращающегося дискового электрода (см. гл. 3). Электроактивное вещество переносится к такому электроду в результате сочетания процессов конвекции и диффузии (иногда этот процесс называют конвективной диффузией). Перед снятием $j,E$-кривой на таком электроде следует убедиться, что скорость изменения потенциала достаточно мала, так что в любой момент достигается состояние равновесия как в растворе, так и на поверхности электрода. В этих условиях $dc/dt = 0$ при любом значении $x$, и уравнение (2.4) переходит в уравнение (2.5). Электрохимический

метод, который удовлетворяет последнему условию, называют *стационарным методом* *.

$$D\,(d^2c/dx^2) - V\,(x)\,(dc/dx) = 0 \qquad (2.5)$$

где $c = c^*$ при $x = 0$ (концентрация у поверхности электрода) и $c = c_\infty$ при $x = \infty$ (концентрация в объеме раствора)

Поток вещества, достигающий плоской поверхности, описывается уравнением (2.6):

$$\Phi^\circ = D\,(dc/dx)_{x\,=0} \qquad (2.6)$$

Очевидно, дифференциальное уравнение (2.5) нельзя решить, если $V(x)$ неизвестно. Эта функция изменяется в зависимости от движения раствора относительно поверхности. Так, в случае вращающегося электрода с плоским диском показано [10], что $V(x)$ дается выражением (2.7). Показано также, что необязательно знать $V(x)$ для всех значений $x$ [7]; уравнение (2.5) можно решить, если $V(x)$ известно для $x \approx 0$.

$$V\,(x) = -0{,}51\,(\omega^3/\nu)^{1/2}\,x^2 \quad \text{при} \quad x \ll (\nu/\omega)^{1/2} \qquad (2.7)$$

где $\omega$ — скорость вращения диска, рад/с; $\nu$ — кинематическая вязкость жидкости, см²/с.

Интегрирование уравнения (2.5) приводит к уравнению (2.8), в котором функция $F(x)$ определяется по уравнению (2.9), а константа $\delta$ — по уравнению (2.10) [11].

$$c = c^* + [(c_\infty - c^*)/\delta]\,F\,(x) \qquad (2.8)$$

$$F\,(x) = \int_0^x \exp\left[(1/D)\int_0^\theta V\,(\alpha)\,d\alpha\right] d\theta \qquad (2.9)$$

$$\delta = \int_0^\infty \exp\left[(1/D)\int_0^\theta V\,(\alpha)\,d\alpha\right] d\theta \qquad (2.10)$$

где $\alpha$ и $\theta$ - переменные интегрирования

Константа $\delta$, выведенная математически, имеет и физический смысл: это абсцисса точки, в которой касательная, проведенная к началу кривой, пересекает прямую линию, выражающую зависимость $c = c_\infty$ (рис. 2.12). Это подтверждает положение, ранее выведенное Нернстом чисто эмпирическим путем о том, что изменение концентрации происходит только в тонком слое, называемом диффузионным слоем **.

* Этот метод не следует путать с методами, в которых используют стационарные электроды, например, в циклической вольтамперометрии (см. гл. 3) $dc/dt$ необязательно равно нулю

** Строго говоря, величина $\delta$, которая является функцией коэффициента диффузии $D$, неодинакова для всех частиц в растворе. Это противоречит положению Нернста, в котором предполагается, что на расстоянии $\delta$ все концентрации изменяются одинаково [11, 12].



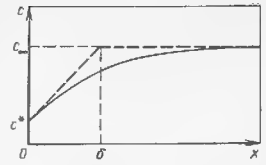



Рис. 2.12. Зависимость концентрации частиц, восстанавливающихся на плоском электроде, от расстояния до электрода (пунктирной линией показана зависимость, соответствующая эмпирическому приближению Нернста)

Для вращающегося дискового электрода было показано [10], что $\delta = 1{,}61 D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$, т. е. $\delta$ составляет около $10^{-3}$ см для электрода, вращающегося с обычно используемой скоростью 600 об/мин (10 $с^{-1}$) в водном растворе, содержащем соединение с коэффициентом диффузии около $10^{-5}$ $см^2/с$. При этих условиях поток вещества к электроду выражается уравнением (2.11).

$$\Phi^\circ = (D/\delta)\,(c_\infty - c^*) \qquad (2.11)$$

Ниже мы будем использовать отношение $m = D/\delta$, которое характеризует скорость движения частиц и само имеет размерность скорости. В водных растворах это отношение составляет от $10^{-2}$ до $10^{-4}$ см/с. Можно показать, что для простых систем типа $A + e \rightleftarrows B$ $m$ практически одинаково для A и B. Для таких систем уравнения потоков сводятся к выражениям (2.12) и (2.13).

$$\Phi_A^\circ = m\,([A] - c_A^*) \qquad (2.12) \qquad \Phi_B^\circ = m\,([B] - c_B^*) \qquad (2.13)$$

где [A] и [B] — концентрации вещества A и B в объеме раствора; а $c_A^*$ и $c_B^*$ — концентрации этих веществ у поверхности электрода.

**Перенос заряда.** Каждая из двух обратимых элементарных реакций простой системы

$$A + e \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftarrows}} B$$

имеет константы скорости $k_{пр}$ и $k_{обр}$ (в см/с). Общая скорость электродного процесса может быть записана в виде уравнения (2.14), а ток, приходящийся в единицу времени на единицу поверхности электрода, т. е. плотность тока $j$, — уравнением (2.15) (в котором $F$ — число Фарадея, а знак минус отвечает принятому допущению, что токи восстановления имеют отрицательные значения).

$$v = k_{пр}c_A^* - k_{обр}c_B^* \qquad (2.14)$$

$$j = -Fv = F\left(k_{обр}c_B^* - k_{пр}c_A^*\right) \qquad (2.15)$$

Константы скорости $k_{пр}$ и $k_{обр}$ нуждаются в теоретической интерпретации по аналогии с классической химической кинетикой, где подобные интерпретации даются на основе теории абсолютных скоростей реакций [13]. В частности, было показано,

что эти константы скорости можно представить в виде уравнений (2.16) и (2.17).

$$k_{\text{пр}} = A \exp\left[-\Delta G^{*}_{\text{пр}}/(RT)\right] \tag{2.16}$$

$$k_{\text{обр}} = A' \exp\left[-\Delta G^{*}_{\text{обр}}/(RT)\right] \tag{2.17}$$

где $A$ и $A'$ — константы при данной температуре; $\Delta G^{*}_{\text{пр}}$ и $\Delta G^{*}_{\text{обр}}$ — свободные энергии активации прямой и обратной реакций

Свободные энергии, входящие в эти выражения, складываются из двух компонентов, один из которых не зависит от электрических параметров, а другой зависит от стандартного потенциала $E^{\circ}$ системы A/B и от потенциала электрода $E$ (уравнения 2.18, 2.19).

$$\Delta G^{*}_{\text{пр}} = \Delta G^{*}_{x\,(\text{пр})} + \alpha F(E - E^{\circ}) \tag{2.18}$$

$$\Delta G^{*}_{\text{обр}} = \Delta G^{*}_{x\,(\text{обр})} + (\alpha - 1) F(E - E^{\circ}) \tag{2.19}$$

где $\alpha$ — коэффициент переноса.

Если

$$A \exp\left[-\Delta G^{*}_{x\,(\text{пр})}/(RT)\right] = A' \exp\left[-\Delta G^{*}_{x\,(\text{обр})}/(RT)\right] = k^{\circ}$$

то уравнения (2.18) и (2.19) можно записать * в виде уравнений (2.20) и (2.21).

$$k_{\text{пр}} = k^{\circ} \exp\{[-\alpha F/(RT)](E - E^{\circ})\} \tag{2.20}$$

$$k_{\text{обр}} = k^{\circ} \exp\{[(1 - \alpha) F/(RT)](E - E^{\circ})\} \tag{2.21}$$

Рассмотрим величины, входящие в эти уравнения

Стандартный потенциал $E^{\circ}$, определение которого было дано ранее, характеризует пару A/B; согласно определению, это термодинамическая величина:

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/F \tag{2.22}$$

где $\Delta G^{\circ}$ — изменение стандартной свободной энергии реакции [4] (не зависит от природы электрода).

Константа $k^{\circ}$, называемая *константой скорости переноса заряда*, наоборот, не является характерной исключительно для пары A/B. Она не зависит от потенциала электрода, но изменяется с изменением рассматриваемой пары, металла (материала) электрода, среды, температуры и т. д. [15]. Это стало предметом многих теоретических исследований, связанных со статистической механикой, квантовой механикой [93] и теорией двойного слоя (см. разд. 2.4.2). Задача этих исследований состояла в объяснении различных значений, которые может принимать $k^{\circ}$. В частности, на основе простой теории столкновений можно придти к выводу, что $k^{\circ}$ должна иметь верхний предел, так как число столкновений частиц с данной поверхностью в единицу времени не может быть бесконечным. Расчеты показы

* Строго говоря, эти выражения должны содержать члены, вносящие поправки на эффекты двойного слоя (см. разд. 2.4.2) [14].



*Таблица 2.1. Константы скорости переноса заряда для некоторых систем [16]*

| Система | Среда (концентрация, моль/л) | Электрод | $k^{\circ}$, см/с |
|---|---|---|---|
| $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ | $H_2O$, KCl (1,0) | Hg | $10^{-5}$ |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | $H_2O$, $HClO_4$ (1,0) | Pt | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ | $H_2O$, KCl (1,0) | Pt | $10^{-1}$ |
| Антрацен/Антрацен$^{-\bullet}$ | ДМФА, $Bu_4NI$ (0,1) [a] | Hg | $\geqslant 4$ [б] |

[a] См. ссылку [17]. [б] Значение $k^{\circ}$ слишком велико и точно измерить его использованным методом невозможно.

вают, что при обычной температуре этот предел составляет около $10^4$ см/с. Действительно, согласно многим экспериментальным данным значения $k^{\circ}$ лежат между $10^{-5}$ и 10 см/с, если нет специфической адсорбции постороннего вещества (см. разд. 2.2.2). Кроме того $k^{\circ}$ увеличивается с увеличением объемов частиц A и B. Это можно объяснить на основе того, что скорость переноса электрона при окислении или восстановлении очень высока и что наибольший вклад в энергию активации вносит сопутствующая реорганизация сольватной оболочки. Частицы, которые, например, из-за их размеров слабо сольватированы, дают самые высокие значения $k^{\circ}$. Молекулы органических соединений, в которых нет стерических затруднений, обычно имеют более высокие значения $k^{\circ}$ по сравнению с небольшими неорганическими ионами, которые значительно сильнее сольватированы (табл. 2.1). В этой связи следует упомянуть, что в тех случаях, когда электрохимическим реакциям органических соединений отвечает общая медленная кинетика, это обусловлено в основном тем, что замедленными являются химические реакции, сопряженные с переносом заряда, а не сам электронный переход. Однако на кинетику переноса заряда могут также влиять явления адсорбции (см. разд. 2.4.2).

Физический смысл *коэффициента переноса* $\alpha$ — это один из наиболее спорных и наименее ясных вопросов в теоретической электрохимии *. Некоторые исследователи критически относятся к введению безразмерного коэффициента, который не зависит от потенциала. Этот коэффициент был введен давно, чисто эмпирическим путем [19], однако только в последних интерпретациях электронного обмена на основе квантово-механических представлений этот коэффициент получает удовлетворительное толкование, хотя сущность его еще не установлена.

На основании многочисленных экспериментальных данных [20] показано, что в быстрой (обратимой) простой системе, которая обсуждалась ранее, коэффициент переноса обычно состав-

* Имеются отдельные статьи, посвященные только этому вопросу [18]

ляет $\approx 0{,}5$ в различных областях потенциалов. Это получило известное подтверждение в теоретических разработках, в том числе с использованием квантовой механики [21].

**Уравнение кривой плотность тока — потенциал.** Выведем уравнение $j,E$ кривой для случая, когда количество вещества А (в моль), которое достигает единицы поверхности электрода в единицу времени, равно количеству вещества А (в моль), которое расходуется в электрохимической реакции в единицу времени и на единицу поверхности электрода. В этом случае $\Phi_A^* + \Phi_B^* = 0$. Поскольку $\Phi_A^* = v$, можно получить уравнение (2.23), из которого можно определить $c_A^*$ и $c_B^*$ как функции [А] и [В], и затем получить уравнение (2.24). Подставляя полученное выражение в уравнение для плотности тока (2.15), получаем уравнение (2.25).

$$[A] - c_A^* = c_B^* - [B] = (k_{пр}/m)\, c_A^* - (k_{обр}/m)\, c_B^* \qquad (2.23)$$

$$\Phi_A^\circ = \frac{k_{пр}[A] - k_{обр}[B]}{1 + k_{пр}/m + k_{обр}/m} \qquad (2.24)$$

$$j = Fm\,\frac{(k_{обр}/m)[B] - (k_{пр}/m)[A]}{1 + k_{пр}/m + k_{обр}/m} \qquad (2.25)$$

Общее уравнение для $j,E$-кривой (уравнение 2.26) учитывает также зависимость $k_{пр}$ и $k_{обр}$ от потенциала $E$ (см. уравнения 2.20, 2.21).

$$j = Fm\,\frac{[B]\exp\left[\dfrac{(1-\alpha)F}{RT}(E - E^\circ)\right] - [A]\exp\left[-\dfrac{\alpha F}{RT}(E - E^\circ)\right]}{\dfrac{m}{k^\circ} + \exp\left[-\dfrac{\alpha F}{RT}(E - E^\circ)\right] + \exp\left[\dfrac{(1-\alpha)F}{RT}(E - E^\circ)\right]} \qquad (2.26)$$

где $j$ — в мА/см$^2$; $E$ и $E^\circ$ — в В, $m$ и $k^\circ$ — в см/с; [А] и [В] — в моль/л; $F = 96484$ Кл; $R = 8{,}3144$ Дж/(моль·град)

**Предельный ток, перенапряжение и ток обмена.** На основе уравнения (2.26) можно дать определение некоторым электрохимическим понятиям и показать области их применения.

*Предельный ток.* Когда числовое значение потенциала $E$ становится достаточно большим, в уравнении (2.26) экспоненциальный член

$$\exp\{[(1-\alpha)F/(RT)](E - E^\circ)\}$$

оказывается очень большим по сравнению с другим экспоненциальным членом и значением $m/k^\circ$, которое, как было показано, всегда ограничено. В этом случае плотность тока, отвечающего окислению вещества В, стремится достичь предельного значения, которое называют *предельной плотностью тока* по веществу В (уравнение 2.27). Аналогично, когда потенциал становится достаточно отрицательным, к предельному значению стремится плотность тока, отвечающего восстановлению вещества А (уравнение 2.28).

$$j_{пред\,(B)} = Fm[B] \qquad (2.27) \qquad j_{пред\,(A)} = -Fm[A] \qquad (2.28)$$



Если проделать ряд преобразований, уравнение (2.26) принимает вид (2.31).

$$j_A = j_{1\,(A)}\,\frac{k_{пр}}{k_{пр} + k_{обр} + m} = j_{д\,(A)}\,\frac{\exp X}{m/k^\circ + \exp X + \exp Y} \qquad (2.29)$$

$$j_B = j_{1\,(B)}\,\frac{k_{обр}}{k_{пр} + k_{обр} + m} = j_{д\,(B)}\,\frac{\exp Y}{m/k^\circ + \exp X + \exp Y} \qquad (2.30)$$

где $X = [-\alpha F/(RT)](E - E^\circ)$; $Y = [(1-\alpha)F/(RT)](E - E^\circ)$

$$j = j_A + j_B \qquad (2.31)$$

Это упрощенное выражение отражает то обстоятельство, что для всех значений $E$ плотность общего тока является суммой плотности тока $j_A$, отвечающего восстановлению вещества А, и плотности тока $j_B$, отвечающего окислению вещества В.

В частном случае, когда ток не протекает, т. е. $j_A + j_B = 0$, система находится при равновесном потенциале, и уравнение сводится к классическому уравнению Нернста (см. уравнение 2.2).

*Перенапряжение и ток обмена.* В большинстве курсов по электрохимии эти два понятия вводят на ранних стадиях изучения, хотя они не существенны для понимания кинетики электрохимических реакций. Тем не менее, мы дадим эти определения.

Перенапряжение $\eta$ выражается уравнением (2.32).

$$\eta = E - E_{равн} = E - E^\circ - (RT/F)\ln([A]/[B]) \qquad (2.32)$$

Тогда

$$\exp\{[F/(RT)](E - E^\circ)\} = ([A]/[B])\exp[\eta F/(RT)]$$

и числитель уравнения (2.26) можно записать в форме

$$Fm[A]^{1-\alpha}[B]^{\alpha}\{\exp[\eta(1-\alpha)F/(RT)] - \exp[\eta(-\alpha F)/(RT)]\}$$

Если массоперенос не является лимитирующим, т. е. числовое значение $m$ велико, то общее уравнение принимает вид (2.33).

$$j = Fk^\circ[A]^{1-\alpha}[B]^{\alpha}\left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right] - \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right]\right\} \qquad (2.33)$$

Плотность тока обмена определяется выражением (2.34); следовательно, плотность тока можно выразить уравнением (2.35).

$$j^\circ = Fk^\circ[A]^{1-\alpha}[B]^{\alpha} \qquad (2.34)$$

$$j = j^\circ\{\exp[\eta(1-\alpha)F/(RT)] - \exp[\eta(-\alpha F)/(RT)]\} \qquad (2.35)$$

Это классическое уравнение лежит в основе многочисленных интерпретаций данных электрохимической кинетики в тех случаях, когда массопереносом можно пренебречь. С учетом массопереноса общее уравнение преобразуется в уравнение (2.36).

$$j = j^\circ\,\frac{\exp\left[\dfrac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right] - \exp\left[-\dfrac{\alpha F}{RT}\eta\right]}{1 - \dfrac{j^\circ}{j_{1A}}\exp\left[-\dfrac{\alpha F}{RT}\eta\right] + \dfrac{j_0}{j_{1B}}\exp\left[\dfrac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right]} \qquad (2.36)$$

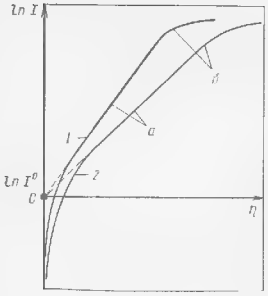



Рис. 2.13 Зависимость тока от перенапряжения $\eta$ для анодной (*1*) и катодной (*2*) реакций в системе A/B при $\alpha \neq 0{,}5$
*а* – область, в которой выполняется тафелевская зависимость; *б* – области, в которых токи лимитируются скоростью массопереноса

Очевидно, что понятие «перенапряжение» связано с понятием «ток обмена», тогда как разность потенциалов $E - E^\circ$ связана с понятием «константа скорости» $k^\circ$. С точки зрения кинетики, легче и более правильно использовать величины $E - E^\circ$ и $k$, а не $\eta$ и $j^\circ$; величины $\eta$ и $j^\circ$ неудобны также тем, что зависят от концентраций [A] и [B]. Это особенно важно при анализе сложных процессов, которые включают сопряженные химические реакции. Однако следует заметить, что ток обмена $I^\circ$ соответствует реальному физическому явлению. Это мера скорости обмена между частицами A и B на электроде даже в отсутствие тока в цепи, т. е. когда кажется, что в макромасштабе ничего не происходит.

Мы будем использовать понятия «перенапряжение» и «ток обмена» при интерпретации уравнения Тафеля и тафелевских прямых. В том случае, когда массопереносом можно пренебречь, т. е. в начале вольтамперной кривой при потенциале, далеком от $E_{\text{равн}}$ (другими словами, когда перенапряжение достаточно велико по абсолютной величине), можно отбросить один или два экспоненциальных члена, и тогда перенапряжение $\eta$ становится линейной функцией логарифма тока (уравнение 2.37).

$$\eta = a + b \ln I \quad \text{при} \quad \eta \gg RT/F \tag{2.37}$$

Это соотношение было впервые предложено Тафелем в 1905 г. для системы $H_2/H^+$ (которая не является простой системой); с его помощью можно определить ток обмена $I^\circ$ (рис. 2.13) как точку пересечения продолжения линейных участков кривых $\ln I = f(\eta)$ с осью $\ln I$. Наклон этих линейных участков кривых, называемых тафелевскими прямыми, дает значение $\alpha$, которое входит в коэффициент $b$, равный $RT/(\alpha F)$ или $RT/[(1-\alpha)F]$ в зависимости от того, какая кривая рассматривается (катодная или анодная).

Построение тафелевских зависимостей иногда используют для того, чтобы показать, что перенос электрона является стадией, определяющей кинетику сложного электрохимического процесса [22].

Равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ в принципе также можно определить с помощью тафелевских зависимостей, так как для кривой $I = f(\eta)$ ось ординат ($\eta = 0$) является асимптотой [23].



**Скорость реакции простой системы.** «Медленную» и «быструю» системы, определенные ранее качественно (см. разд 2.2.2), можно теперь рассмотреть более строго с помощью общего уравнения (2.26). Это уравнение определяет $j$ как функцию $E$, однако обратный вариант, т. е. определение $E$ как функции $j$, обычно невозможен. Уравнение содержит четыре параметра, три из которых ($E^\circ$, $k^\circ$ и $\alpha$) характеризуют перенос заряда, тогда как четвертый ($m = D/\delta$) характеризует массоперенос Фактически коэффициент $k^\circ$ применяется не сам по себе, а в форме безразмерного соотношения $k^\circ/m$. В зависимости от значений, которые могут принимать $k^\circ$ и $m$, это соотношение для простой системы может меняться от $10^{-3}$ до $10^4$. Можно показать, что если $k^\circ/m > 10^2$ или $k^\circ/m < 10^{-2}$, то потенциал $E$ может быть выражен как функция $j$, и тогда катодная и анодная ветви $j,E$-кривых имеют такую же форму, что и кривые на рис. 2.6, *а* и 2.6, *б* соответственно.

Понятия «быстрая» и «медленная» системы определяются, таким образом, количественно и связаны с параметрами, которые имеют конкретный смысл в кинетике. Определения, которые приводились выше, а также определения, основанные на равенстве или неравенстве катодных или анодных потенциалов полуволн, вытекают из более точных определений, данных в этом разделе. Следует заметить, что отнесение системы к «быстрой» или «медленной» определяется не одной величиной $k^\circ$, а двумя — $k^\circ$ и $m$. Таким образом, это понятие является относительным, оно основано на сравнении кинетики массопереноса и кинетики переноса заряда

*Быстрая система* ($k^\circ/m > 10^2$). Можно легко показать, что в этом случае член $m/k^\circ$ в уравнении (2.26) мал по сравнению с экспоненциальными членами и что общее уравнение можно записать в виде уравнения (2.38). Это классическое уравнение $j,E$-кривых — для окислительно-восстановительной системы, которую специалисты в области электрохимии и полярографии обычно называют «быстрой» или, менее удачно, «обратимой» (см. рис. 2.6, *а*).

$$E = E^\circ + (RT/F) \ln [(j - j_{\text{прел (A)}})/(j_{\text{пред(B)}} - j)] \tag{2.38}$$

Потенциалы полуволн общей кривой $j = f(E)$ и отдельных кривых $j_A = f(E)$ и $j_B = f(E)$, полученных при наличии в растворе только вещества A или B, одинаковы. Из уравнения (2.38) следует, что $E_{1/2} = E^\circ$; это объясняется тем, что вначале предполагалось равенство $m_A$ и $m_B$. Более строгим является выражение (2.39), из которого следует, что $E_{1/2}$ также является функцией членов, отражающих кинетику массопереноса.

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/F) \ln (m_B/m_A) \tag{2.39}$$

Из уравнения (2.38) следует, что $\ln [(j - j_{\text{пред(A)}})/(j_{\text{пред(B)}} - j)]$ изменяется линейно с потенциалом, причем наклон прямой равен $F/RT$. Проверку этой линейности и определение наклона

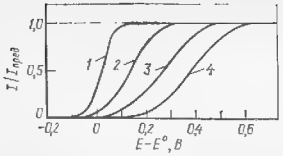



Рис. 2.14. Кривая ток — потенциал для простых одноэлектронных систем ($\alpha = 0{,}5$, $D = 10^{-5}$ см$^2$/с, $\delta = 10^{-5}$ см, $m = 10^{-2}$ см/с)

*1* — быстрая система; *2—4* — медленные системы со значениями $k^\circ$, равными соответственно $10^{-3}$, $10^{-4}$ и $10^{-5}$ см/с

часто используют, чтобы показать, что рассматривается действительно простая быстрая система. Следует отметить, что параметры $k^\circ/m$ и $\alpha$ не входят в уравнение (2.38), и, следовательно, для быстрой системы по $j$,$E$-кривой нельзя определить эти коэффициенты.

*Медленная система* ($k^\circ/m < 10^{-2}$). Из выражения для знаменателя общего уравнения (2.26) видно, что если $E < E^\circ$ при $m/k^\circ > 10^2$, то вторым экспоненциальным членом можно пренебречь. Можно показать, что в том случае, когда [A] и [B] представляют собой величины одного порядка, при небольших значениях потенциала $j_B$ очень мала по сравнению с $j_A$, так что $j$ мало отличается от $j_A$. Тогда

$$E = E_{1/2\,(кат)} + [RT/(\alpha F)] \ln [(j_{пред\,(A)} - j)/j], \qquad (2.40)$$

где $E_{1/2\,(кат)} = E^\circ + [RT/(\alpha F)] \ln (k^\circ/m)$.

Аналогично, когда $E > E^\circ$

$$E = E_{1/2\,(ан)} \{RT/[(1-\alpha)F]\} \ln [j/(j_{пред\,(B)} - j)], \qquad (2.41)$$

где $E_{1/2\,(ан)} = E^\circ - \{RT/[(1-\alpha)F]\} \ln (k^\circ/m)$.

Уравнения (2.40) и (2.41) описывают $j$,$E$-кривую медленной (необратимой) окислительно-восстановительной системы (см. рис. 2.6, *б*). Из этих уравнений видно, что члены $\ln[(j_{пред(A)} - j)/j]$ и $\ln[j/(j_{пред(B)} - j)]$ изменяются линейно с потенциалом; наклоны прямых соответственно равны $\alpha F/(RT)$ и $[(1-\alpha)F]/(RT)$. Поэтому мы будем рассматривать волны, которые описываются линейным соотношением такого типа (подобно анодным и катодным волнам быстрых систем), как *простые волны*.

Кроме того, из уравнений (2.40) и (2.41) видно, что потенциалы полуволн $E_{1/2\,(ан)}$ и $E_{1/2\,(кат)}$ определяются не только коэффициентом $m$, который связан с массопереносом, но и коэффициентами $k^\circ$ и $\alpha$, связанными с переносом заряда. Эти потенциалы определяются кинетикой и в принципе допускают определение отношения $k^\circ/m$. Изменение вида $j$,$E$-кривых в зависимости от значений $k^\circ$ показано на рис. 2.14.

*Умеренно быстрая система* ($10^{-2} < k^\circ/m < 10^2$). При анализе такой системы необходимо снова рассмотреть общее уравнение (2.26). Легко показать, что в этом случае $j$,$E$-кривая не имеет формы простой волны, т. е. не соблюдается линейное

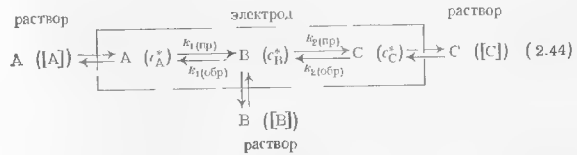


соотношение между $E$ и выражениями, подобными $\ln[(j_{пред} - j)/j]$.

**Простые системы с последовательными стадиями.** Типичной системой, в которой возможен последовательный обмен двух электронов, является фенотиазин (**1**). Такие системы встречаются часто. Соединения, которые присоединяют два электрона, вероятно, всегда участвуют в двух последовательных одноэлектронных обменах (уравнения 2.42—2.44).

$$A + e \rightleftarrows B \qquad (E_1^\circ) \qquad (2.42)$$

$$B + e \rightleftarrows C \qquad (E_2^\circ) \qquad (2.43)$$




(2.44)

Система этого типа, по-видимому, является двухэлектронной только тогда, когда диффузия промежуточных частиц B в объем раствора не обнаруживается, поскольку B быстро подвергается второму электронному переносу на электроде и превращается в вещество C. Очевидно, что это будет зависеть от относительных скоростей переноса заряда и массопереноса, т. е. от величин $E_1^\circ$ и $E_2^\circ$, $k_1^\circ$ и $k_2^\circ$, $\alpha_1$ и $\alpha_2$, а также коэффициента $m$.

Как упоминалось ранее, общий ток представляет собой сумму токов, связанных с окислением и восстановлением нескольких частиц. Решение уравнений, связывающих массоперенос и перенос заряда, приводит к уравнению $j$,$E$-кривой. При строгом подходе следует учитывать также реакцию диспропорционирования (уравнение 2.45), если ее скорость сопоставима со скоростью восстановления вещества B.

$$2B \rightleftarrows A + C \qquad (2.45)$$

Если значения $E_1^\circ$ и $E_2^\circ$ достаточно отличаются друг от друга, то получается кривая с двумя последовательными волнами, как, например, в случае фенотиазина (см. рис. 2.7).

При определенных условиях может быть получена одна волна с предельным током, соответствующим обмену двух электронов (рис. 2.15). Классическим примером этого является восстановление катионов $Cu^{2+}$ до $Cu^0$ в некомплексообразующей водной среде. Волна в этом случае не является простой: ее невозможно описать одним уравнением, содержащим коэффициенты $\alpha$ и $k^\circ$ в качестве констант; ее можно интерпретировать как результат суммирования двух токов, которые соответствуют двум одноэлектронным обменам [24]. С помощью специальной методики, например, используя дисковый электрод с кольцом

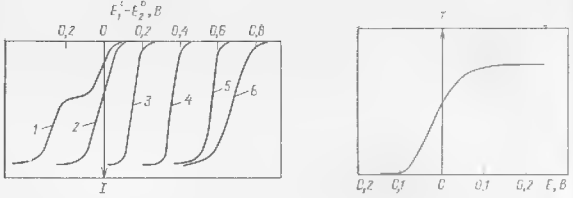



Рис. 2.15. Кривые ток — потенциал для двухэлектронного окисления с $k_1^\circ/m_1 = k_2^\circ/m_2 = 10^6$ при значениях $E_2^\circ - E_1^\circ$ (в В), равных −0,24 (*1*), 0 (*2*), +0,36 (*3*), +0,84 (*4*), +1,20 (*5*) и +1,68 (*6*)

Рис. 2.16. Кривая ток — потенциал, соответствующая восстановлению $Cu^{2+}$ ($2{,}83 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на ртутном электроде в водном растворе HClO (0,1 моль/л) (электрод сравнения: насыщенный каломельный электрод)

(см. разд. 3.5.3), можно обнаружить промежуточные частицы $Cu^+$ [24].

Двухэлектронная волна при восстановлении $Cu^{2+}$ (рис. 2.16) фактически является результатом аномальной последовательности величин $E_1^\circ$ и $E_2^\circ$ [$E_1^\circ = -0{,}790$ В и $E_2^\circ = -0{,}144$ В (относительно нас. КЭ в 0,1 *М* растворе $HClO_4$)]. Это, по-видимому, объясняется различиями в энергиях сольватации $Cu^+$ и $Cu^{2+}$. Такое обращение нормального порядка стандартных потенциалов менее вероятно в случае окислительно-восстановительных реакций органических соединений, так как в этом случае явления сольватации имеют меньшее значение. Многие *истинно двухэлектронные органические системы* * описываются *j*, *E*-кривыми с двумя волнами **.

## 2.3. Влияние сопряженных химических реакций

### 2.3.1. Введение

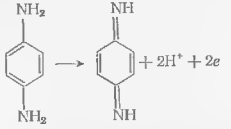
Во всех предшествующих рассуждениях предполагалось, что перенос электрона сопровождается лишь реорганизацией сольватной оболочки частиц, подвергающихся окислению или восстановлению.

Такие простые системы часто встречаются в неорганической химии; примером является окисление $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$. Хотя окисление фенотиазина до его катион-радикала протекает аналогично, обычно окислительно-восстановительные реакции органических соединений обладают более сложной природой из-за образования и разрушения ковалентных связей в ходе реакций.

Вследствие протекания химических *реакций, сопряженных с массопереносом и переносом электрона*, органическая электрохимия позволяет осуществить сложные синтезы. В то же время протекание этих реакций чрезвычайно усложняет анализ механизмов электродных реакций * органических соединений.

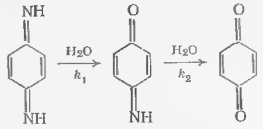
Окисление *п*-фенилендиамина (ПФДА) в водных средах [26] служит иллюстрацией сложности, которая может встретиться в электрохимии органических соединений. В умеренно кислой водной среде, например в 0,3 *М* растворе $HClO_4$, *п*-фенилендиамин существует как смесь его моно- ~ ($ПФДАН^+$) и дипротонированной ($ПФДАН_2^{2+}$) форм. По многим причинам считают, что в электроактивной области в этой среде окислению может подвергнуться только непротонированная молекула *п*-фенилендиамина. Следовательно, стадии переноса электрона должна предшествовать одна или две реакции депротонирования. Это пример *химической реакции, предшествующей переносу заряда.*

В целом окисление происходит по уравнению (2.46), однако, все имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в действительности осуществляются четыре элементарные стадии, так как расходуются два протона и два электрона.




(2.46)

Даже без детального обсуждения очевидно, что протекают химические реакции, которые могут предшествовать или следовать за процессом переноса заряда. *п*-Бензохинондиимин не является конечным продуктом - он очень реакционноспособен и может частично или полностью подвергаться гидролизу [уравнение (2.47)]. Скорости обеих стадий гидролиза сильно зависят от pH среды. Таким образом, по истечении некоторого времени электролиза раствор содержит три продукта окисления: диимин, моноимин и хинон.



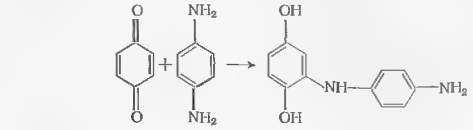

(2.47)

* Такими системами называют системы, в которых между двумя одноэлектронными стадиями не включается химическая стадия

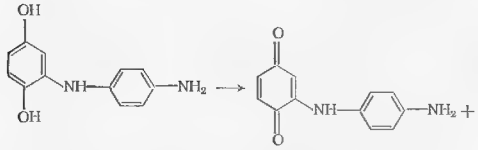
** О некоторых исключениях см работу [25]

* Эти электродные реакции осложняются также явлениями адсорбции на электродах (см разд 2.4.3)

Процесс усложняется еще более из-за возможного протекания реакции Михаэля (уравнение 2.48); образующийся при этом продукт может окисляться при данном потенциале (уравнение 2.49), а продукт окисления может участвовать в реакции конденсации.



(2.48)



(2.49)

Таким образом, последние стадии электрохимического процесса включают химические реакции, протекающие как до, так и после переноса электрона. Наконец, некоторые из образовавшихся частиц легко окисляются как на электроде, так и путем *гомогенного переноса электрона в растворе*.

К счастью, не все органические электрохимические реакции так сложны. Константы скорости нескольких теоретически возможных химических реакций в данной системе могут различаться на несколько порядков, так что некоторыми из них можно пренебречь.

Разработана номенклатура, с помощью которой описывают механизм реакции, включающей ряд последовательных стадий. Так, механизм, который включает химическую стадию, предшествующую электронному переходу (например, уравнение 2.50), называют механизмом *CE* (химическая и электрохимическая стадии).

$$\text{ПФДАН}^{+} \xrightarrow[-H^{+}]{} \text{ПФДА} \xrightarrow{e} \ldots \qquad (2.50)$$

Следует указать, что эта номенклатура используется недостаточно четко. Некоторые авторы рассматривают окисление, подобное окислению *п*-фенилендиамина до *п*-бензохиноимононимина, как единственную стадию *E*; на самом деле она включает четыре элементарные стадии, так как из каждой молекулы исходного вещества удаляются четыре частицы (два протона и два электрона). В последующем обсуждении мы обычно будем использовать эту номенклатуру в точном значении, т. е. каждый процесс *E* и *C* будет символизировать один элементарный акт.

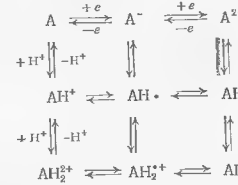




Исследуем сравнительно простую систему, в которой присоединяются (или отщепляются) два электрона и два протона (уравнение 2.51). Суммарная реакция такого типа очень распространена; так окисляются диамины, гидрохиноны или аминофенолы, восстанавливаются хиноны до гидрохинонов, ароматические углеводороды до их дигидропроизводных, кетоны до спиртов и т. д

$$AH_2 \rightleftarrows A + 2H^{+} + 2e \qquad (2.51)$$

Для химиков-органиков очевидно, что подобные процессы могут происходить только постадийно. Электронные обмены происходят между структурно-подобными частицами (за исключением подобия сольватных оболочек), в то время как протонные обмены осуществляются только между частицами одной и той же степени окисления и не зависят от электронного перехода. Поэтому при восстановлении A до $AH_2$ в принципе возможно образование семи промежуточных продуктов (схема 2.52); пары промежуточных продуктов образовывали бы окислительно-восстановительные или кислотно-основные системы. В этой схеме все электронные переходы протекают по горизонтали, а все химические изменения — по вертикали.



(2.52)

Таким образом, при восстановлении A до $AH_2$ следует рассмотреть шесть путей реакций или процессов. Полный математический анализ этой схемы (см. ниже) приводит к следующим общим выводам.

1. Путь, по которому протекает реакция, зависит от констант кислотно-основных равновесий, входящих в общую схему, и от кинетики электронных переходов и химических реакций.

2. При данном электродном потенциале реакция может одновременно протекать по нескольким путям. Относительный вклад каждого из них зависит от потенциала.

3. Пути реакции окисления и восстановления могут существенно отличаться друг от друга *.

* Это кажущееся противоречие постулату Хаммонда объясняется тем что рассматривается кинетика двух превращений, которые происходят при разных потенциалах.

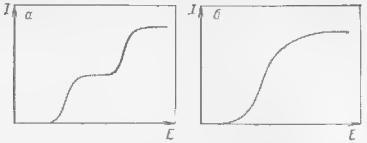



Рис. 2.17. Кривые ток — потенциал, соответствующие восстановлению ароматического углеводорода в неводном апротонном растворителе (*а*) и в водно-органической среде (*б*)

Для иллюстрации взаимосвязи между морфологией *I,E*-кривой и протекающим процессом можно привести классический пример восстановления ароматического углеводорода в водно-органической и апротонной органической средах (рис. 2.17).

В апротонной среде наблюдаются две одноэлектронные стадии восстановления (уравнение 2.53; R — углеводород), подобные процессам, описанным для простой системы (см. разд. 2.2.2). В водно-органической среде вода может протонировать анион-радикал, образовавшийся на первой стадии. Было установлено, что при этом протекают реакции, показанные по схеме (2.54).

$$R \overset{+e}{\rightleftharpoons} R^{-} \overset{+e}{\rightleftharpoons} R^{2-} \qquad (2.53)$$

$$\begin{array}{ccc} R & \overset{+e}{\rightleftharpoons} & R\cdot \\ & & \Big\downarrow{\scriptstyle +H^{+}} \\ RH\cdot & \overset{+e}{\rightleftharpoons} & RH^{-} \\ & & \Big\downarrow{\scriptstyle +H^{+}} \\ & & RH_2 \end{array} \qquad (2.54)$$

С помощью квантово-механических расчетов [27] можно показать, что радикал RH· восстанавливается легче, чем исходное вещество R. Поэтому на рис. 2.17*б* обнаруживается одна волна с предельным током, соответствующим двухэлектронному переходу. *I,E*-кривые отвечают процессу *ECEC* в водной среде и последовательным процессам *E* и *EE* в апротонных средах.

### 2.3.3. Принципы расчета кривых ток — потенциал

Знание констант скорости и равновесия химических и электрохимических реакций позволяет определить не только путь каждой реакции и каждого электронного перехода, но и вывести уравнение для соответствующих *I,E*-кривых. В то же время, когда выдвигают гипотезу о механизме, сравнение экспериментальных и расчетных (на основании ... чений констант скорости и равновесия) *I,E*-кривых должно было бы привести к выбору подходящих значений для этих констант или первоначальной гипотезы.

Однако эти расчеты и сравнения сделать очень трудно, так как постулируемые пути реакций включают множество элементарных стадий. Вследствие этого многие другие экспериментальные подходы оказались более плодотворными, чем анализ *I,E*-кривых (см. гл. 3). Но даже при использовании других методов часто трудно дать количественное описание протекающих процессов. Поэтому неудивительно, что в большинстве публикаций в области органической электрохимии ограничиваются лишь качественным и, в большей или меньшей степени, неполным обсуждением предполагаемого механизма реакции. Помня об этих оговорках, интересно тем не менее представить принципы расчетов, которые можно применить для вывода уравнения *I,E*-кривых в некоторых простых случаях, и дать общие представления о получаемых результатах.

**Вывод уравнения для простой системы с химической реакцией первого порядка.** Рассмотрим процессы, в которых соединение $B_1$, полученное при восстановлении $A_1$, химически превращается в соединение $B_2$ (уравнение 2.55). Электрохимическая реакция характеризуется константами $E^{\circ}$, $k^{\circ}$ и $\alpha$, тогда как химическая реакция определяется константами скорости прямой ($k_{пр}$) и обратной ($k_{обр}$) реакций и константой равновесия (уравнение 2.56).

$$A_1 + e \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}} B_1 \underset{k'_{обр}}{\overset{k'_{пр}}{\rightleftharpoons}} B_2 \qquad (2.55)$$

$$K = [B_2]/[B_1] = k'_{пр}/k'_{обр} \qquad (2.56)$$

Уравнение *I,E*-кривой выводят тем же способом, что и для простых систем без сопряженных химических реакций. Сравнивают массоперенос и перенос заряда, но в данном случае дифференциальные уравнения, описывающие массоперенос, содержат члены, учитывающие образование или разложение частиц вследствие химических реакций. Для стационарного состояния эти уравнения имеют вид:

$$D_{A_1}\frac{d^2c_{A_1}}{dx^2} - V(x)\frac{dc_{A_1}}{dx} = 0 \qquad (2.57)$$

$$D_{B_1}\frac{d^2c_{B_1}}{dx^2} - V(x)\frac{dc_{B_1}}{dx} = k'_{пр}c_{B_1} - k'_{обр}c_{B_2} \qquad (2.58)$$

$$D_{B_2}\frac{d^2c_{B_2}}{dx^2} - V(x)\frac{dc_{B_2}}{dx} = k'_{обр}c_{B_2} - k'_{пр}c_{B_1} \qquad (2.59)$$

Интегрирование этих уравнений возможно в случае химической реакции первого порядка или реакции псевдопервого

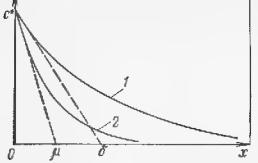



Рис. 2.18. Зависимость концентрации частицы $B_1$ от расстояния $x$ до поверхности плоского электрода.

*1* — в отсутствие химической реакции, *2* — при наличии химической реакции

порядка (большой избыток электрохимически неактивного вещества, реагирующего с $B_1$ и $B_2$). Как и в случае простой системы, в этих условиях (см. разд. 2.2.3) можно построить зависимость (рис. 2.18, кривая *2*) изменения концентрации $c_{B1}$ от расстояния $x$ до поверхности электрода. Вследствие протекания химической реакции градиент концентрации вблизи электрода больше, чем в отсутствие химической реакции (рис. 2.18, кривая *1*). Поэтому касательная к началу кривой пересекает ось $x$ на расстоянии μ, меньшем, нежели расстояние δ, которое можно отождествить с толщиной диффузионного слоя (разд. 2.2.3). С величиной μ связано понятие *толщины реакционного слоя*. Понятие «реакционный слой», подобное нернстовскому диффузионному слою, было предложено и удачно использовано Брдичкой и его школой [28, 29], впервые начавшими изучать электронные переходы, сопряженные с химическими реакциями. Это же понятие вводится в математической форме при решении приведенных выше уравнений [30].

Если отношение μ/δ обозначить $L$, тогда уравнение, описывающее $I,E$-кривую в случае процесса восстановления, можно записать в виде уравнения (2.60); как будет показано далее в простой системе $L = 1$.

$$(I_{\text{пред}} - I)/I = (k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}})\,L + m/k_{\text{пр}} \qquad (2.60)$$

где $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ — константы скорости двух противоположных электронных переходов (являющиеся функцией потенциала [31])

Относительно морфологии $I,E$-кривых получены следующие результаты. Предельный ток восстановления одинаков как при наличии, так и при отсутствии сопряженной химической реакции, поскольку он определяется скоростью доставки частиц $A_1$ к электроду. Однако форма кривой изменяется; при наличии химической реакции система оказывается более медленной, чем простая система без сопряженной химической реакции. При окислении предельный ток определяется скоростью доставки частицы $B_1$ к поверхности электрода. Однако в этом случае скорость доставки зависит не только от массопереноса, но и от скорости превращения $B_2$ в $B_1$. Наблюдаемый предельный ток может оказаться меньше тока, который обнаруживался бы, если вещество $B_1$ с самого начала присутствовало в растворе в концентрации, равной $[B_1] + [B_2]$. Этот ток называют *кинетическим* (рис. 2.19); его можно рассчитать как функцию нескольких констант [32].



наблюдать при окислении ароматических аминов в кислой среде (уравнение 2.61). Эти вещества не могут окисляться с заметной скоростью до их депротонирования. Продуктом окисления свободного амина является относительно стабильный катион-радикал.

$$ArNH_3^+ \underset{k_{\text{обр}}}{\overset{k_{\text{пр}}}{\rightleftharpoons}} ArNH_2 \rightleftharpoons ArNH_2^{+\cdot} + e \qquad (2.61)$$

В ацетонитриле, где депротонирование идет сравнительно медленно, получаемые кривые [33] обычно сходны с кривыми, приведенными на рис. 2.19*а*. Депротонирование $ArNH_3^+$ протекает так медленно, что окисляются только уже присутствующие свободные молекулы $ArNH_2$, и предельный ток уменьшается пропорционально количеству добавленной кислоты. При добавлении воды скорость депротонирования увеличивается, и предельный ток оказывается истинно кинетическим: он определяется константами скорости $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ и концентрацией кислоты (см. рис. 2.19*б*). Наконец, в водно-органических средах с большим содержанием воды скорость депротонирования так велика, что не удается наблюдать заметного уменьшения предельного тока (см. рис. 2.19*в*), и при увеличении концентрации кислоты наблюдается лишь сдвиг всей волны к положительным потенциалам. Точнее, при достаточно высокой скорости депротонирования, когда осуществляется только термодинамический контроль и при увеличении концентрации кислоты потенциал полуволны сдвигается на 60 мВ на единицу pH (при 25°C).

**Химическая реакция, следующая за переносом заряда; регенерация исходного вещества (каталитические токи).** Как уже упоминалось, химическая реакция, следующая за переносом заряда, не влияет на предельный ток, обусловленный этим переносом. Однако такое утверждение несправедливо, если в результате химической реакции регенерируется исходное электрохимически активное вещество. Для процесса восстановления

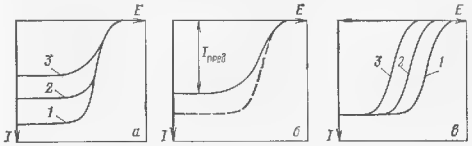



Рис. 2.19. Кривые ток — потенциал при окислении ароматического амина в присутствии кислоты

*а* — очень медленное депротонирование уменьшение предельного тока пропорционально количеству добавленной кислоты, *б* — предельный ток является истинно кинетическим, ограниченным скоростью депротонирования (пунктирная кривая соответствует диффузионному току в отсутствие кислоты), *в* — очень быстрое депротонирование, процесс контролируется только термодинамическими факторами; увеличение количества кислоты приводит к сдвигу $E_{1/2}$ к более положительным значениям

это можно записать в виде схемы (2.62), где Z — электрохимически неактивное вещество.

$$\begin{array}{ccc} A + e & \rightleftarrows & B \\ \uparrow & & \\ B + Z & \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftarrows}} & A + X \end{array} \qquad (2.62)$$

В этом случае наблюдается увеличение тока восстановления вещества A. Предельный ток на $I,E$-кривой является кинетическим, но поскольку он обусловлен восстановлением Z и регенерацией A, его можно назвать *каталитическим током*. *Кажущееся число электронов*, принимающих участие в реакции, $n_{каж}(>1)$, выражается отношением предельного тока к току, который протекал бы в отсутствие химической реакции. В принципе $k_{пр}$ — константу скорости регенерации соединения A [34а] — можно было бы определить из $n_{каж}$, константы химического равновесия и концентрации присутствующих частиц. Процесс такого типа протекает в том случае, когда вещество, окисленное или восстановленное на электроде, реагирует с электрохимически неактивным соединением [34б] (см. также гл. 26).

**Две химические и две сопряженные электрохимические реакции. Квадратная диаграмма.** Сочетание двух химических стадий и двух электронных переходов, которое можно записать в форме квадратной диаграммы (схема 2.63) является основной моделью всех сложных схем (см., например, схему 2.52).

$$\begin{array}{ccc} A_1 & \underset{-e\,(k_{обр\,(1)})}{\overset{+e\,(k_{пр\,(1)})}{\rightleftarrows}} & B_1 \\ k_{пр\,(A)} \Updownarrow k_{обр\,(A)} & & k_{пр\,(B)} \Updownarrow k_{обр\,(B)} \\ A_2 & \underset{-e\,(k_{обр\,(2)})}{\overset{+e\,(k_{пр\,(2)})}{\rightleftarrows}} & B_2 \end{array} \qquad (2.63)$$

$$K_A = k_{обр\,(A)}/k_{пр\,(A)} \qquad K_B = k_{обр\,(B)}/k_{пр\,(B)}$$

Предельные токи для процессов окисления и восстановления определяют по уравнениям (2.64) и (2.65). В этих выражениях кинетический ток, который зависит от констант скорости химических реакций, отсутствует, в отличие от случая, когда химическая реакция предшествует переносу заряда [35].

$$I_{пред\,(ан)} = Fm\,[B] \quad (2.64) \qquad I_{пред\,(кат)} = -Fm\,[A] \quad (2.65)$$

$$[B] = [B_1] + [B_2] \qquad [A] = [A_1] + [A_2]$$

Можно рассмотреть два предельных случая, определяемых скоростями химических реакций.

1. Химические реакции протекают очень медленно. В таком случае ток равен сумме токов $I_1$ и $I_2$, соответствующих каждой



из простых систем $A_1/B_1$ и $A_2/B_2$, [illegible] систем содержатся в концентрациях, определяемых законом действующих масс.

2. Химические реакции протекают очень быстро. В этом случае поведение системы аналогично поведению простой окислительно-восстановительной системы, стандартный потенциал которой является функцией стандартных потенциалов $E_1^\circ$ и $E_2^\circ$ простых систем $A_1/B_1$ и $A_2/B_2$.

Когда химические реакции протекают со средними скоростями, то в зависимости от стабильности участвующих в процессе частиц возможны два варианта

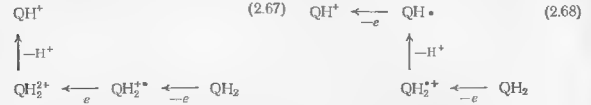
1. Преобладают две частицы, которые находятся на одной и той же горизонтальной линии квадратной диаграммы (см. схему 2.63). Например, если $K_A \gg 1$ и $K_B \gg 1$, в равновесии будут участвовать, в основном, частицы $A_1$ и $B_1$. Можно показать, что при этом будет наблюдаться только один перенос, соответствующий паре $A_1/B_1$, путем реакции через $A_2$ и $B_2$ можно пренебречь.

2. Преобладают две частицы, которые на диаграмме расположены по диагонали друг против друга. Предположим, например, что $K_A \gg 1$ и $K_B \ll 1$. Можно рассмотреть два пути реакции восстановления $A_1$ до $B_2$ или окисления $B_2$ до $A_1$. Сравнение скорости переноса заряда при восстановлении ($A_1 \rightleftarrows B_1$) со скоростью химической реакции ($A_1 \rightleftarrows A_2$) позволяет решить, какой путь является предпочтительным. Поскольку скорость электрохимической реакции зависит от потенциала электрода, относительный вклад обоих путей реакции может изменяться с изменением потенциала. Следовательно, форма $I,E$-кривой может сильно отличаться от формы волны простой системы. Кроме того, было показано, что предпочтительные пути реакции при окислении и восстановлении могут быть разными.

**Упрощение квадратных диаграмм.** Если известны константы скорости всех реакций и константы равновесий, входящих в рассматриваемую квадратную диаграмму, например, в диаграмму окисления $AH_2$ до A (см. схему 2.52), то в принципе можно было бы установить путь протекания реакции и рассчитать форму $I,E$-кривой. Однако обычно многих из этих данных нет. Тем не менее, в некоторых простых случаях можно сделать, по крайней мере, качественные выводы о природе реакции. Покажем это на примере пары хинон — гидрохинон ($Q - QH_2$); схема должна учитывать девять компонентов [36]. В достаточно кислых средах основной хинон существует в протонированной форме $OH^+$; в этом случае следует рассматривать только шесть компонентов (схема 2.66).

$$\begin{array}{ccccc} QH^+ & \rightleftarrows & QH\cdot & \rightleftarrows & QH^- \\ \Updownarrow & & \Updownarrow & & \Updownarrow \\ QH_2^{2+} & \rightleftarrows & QH_2^{\cdot +} & \rightleftarrows & QH_2 \end{array} \qquad (2.66)$$

Различными электрохимическими методами [36] можно установить, что в зависимости от концентрации кислоты окисление гидрохинона идет преимущественно по одному из путей (схемы 2.67 и 2.68).




**Химические реакции второго порядка.** Решение уравнений массопереноса становится особенно трудным, если протекают химические реакции второго порядка. Эти реакции могут появиться по нескольким причинам. Так, в простой системе с сопряженной химической реакцией (ср. разд. 2.3.3) реакция второго порядка возникает в результате того, что концентрации реагентов X и Y, взаимодействующих с $B_1$ и $B_2$ по уравнению (2.69), недостаточны для протекания реакции псевдопервого порядка.

$$B_1 + X \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftarrows}} B_2 + Y \qquad (2.69)$$

Уравнение массопереноса имеет вид (2.70). Кроме этого необходимо рассмотреть два дополнительных уравнения с $c_X$ и $c_Y$.

$$D_{B_1}\frac{d^2c_{B_1}}{dx^2} - V(x)\frac{dc_{B_1}}{dx} = k_{пр}c_{B_1}c_X - k_{обр}c_{B_2}c_Y \qquad (2.70)$$

Реакция второго порядка наблюдается также в случае димеризации продукта электродной реакции (уравнения 2.71, 2.72) или при диссоциации димера перед стадией переноса заряда.

$$A + e \rightleftarrows B \qquad (2.71) \qquad 2B \rightleftarrows B{-}B \qquad (2.72)$$

Наконец, реакции второго порядка могут наблюдаться также в том случае, когда продукты, полученные на электроде, способны подвергаться взаимным окислительно-восстановительным превращениям. Так, при двух последовательных электронных переходах (*EE*) (уравнения 2.73, 2.74) должно обязательно существовать равновесие диспропорционирования (уравнение 2.75).

$$A + e \rightleftarrows B \qquad (2.73) \qquad B + e \rightleftarrows C \qquad (2.74) \qquad 2B \rightleftarrows A + C \qquad (2.75)$$

Аналогично, в процессе *ECE* (уравнения 2.76—2.78) следует также принимать во внимание окислительно-восстановительную реакцию (уравнение 2.79)

$$A + e \rightleftarrows B \qquad (2.76) \qquad B + X \rightleftarrows C + Y \qquad (2.77)$$

$$C + e \rightleftarrows D \qquad (2.78) \qquad B + C \rightleftarrows A + D \qquad (2.79)$$

Исследование многих сопряженных химических реакций второго порядка проведено в работе [37].



восстановительные реакции, обсуждавшиеся выше, являются примерами электроинного переноса в растворе [101]. Это явление довольно обычное и может быть использовано в синтезах (см. гл. 26), причем электрод обеспечивает появление реагентов, которые служат переносчиками электронов. Например, галогенид BX может восстанавливаться стабильным анион-радикалом соединения A, которое восстанавливается на электроде легче, чем BX (уравнения 2.80 -2.82).

$$A + e \rightleftarrows A^{-\bullet} \qquad (2.80) \qquad BX + A^{-\bullet} \rightleftarrows BX^{-\bullet} + A \qquad (2.81)$$

$$BX^{-\bullet} \longrightarrow B\bullet + X^- \qquad (2.82)$$

Поскольку соединение A регенерируется, то именно гомогенный электронный перенос обусловливает каталитический ток.

## 2.4. Проблемы, связанные с гетерогенной природой электрохимических реакций

### 2.4.1. Введение

В предыдущих разделах обсуждение проводилось в рамках утверждений, что окисляющиеся или восстанавливающиеся частицы достигают электрода в результате массопереноса, что при определенных условиях эти частицы способны к переносу заряда на границе с электродом и что скорость переноса заряда определяется только константами $k^\circ$ и $\alpha$, а также разностью потенциалов $E - E^\circ$. Однако при этом не учитывается тот факт, что электрохимическая реакция, строго говоря, представляет собой гетерогенную реакцию, которая протекает на границе раздела раствор — металл.

Рассмотрим более подробно процессы, которые происходят на границе раздела фаз; в связи с этим необходимо обсудить два вопроса.

1. Особое строение раствора, находящегося в контакте с металлом, которое возникает, как только металл помещают в жидкость, содержащую растворенный электролит, даже при отсутствии переноса электронов между растворенным веществом и металлом («идеальный» электрод при этих условиях). Естественно, структура раствора вблизи электрода и ее изменение в зависимости от потенциала электрода являются важными факторами, влияющими на перенос заряда (если он имеет место). Эти явления опираются на *теорию двойного слоя*.

2. Адсорбцию, т. е. удержание на поверхности электрода силами специфического взаимодействия частиц, присутствующих в растворе или образовавшихся в процессе электролиза. В адсорбции могут участвовать нейтральные молекулы и ионы, вещества, способные к электронному обмену с электродом, и вещества, которые не являются электроактивными в исследуемой области потенциалов. Вещества, которые сами не вступают

в электрохимические реакции, могут влиять на электронный обмен, в котором участвуют электроактивные частицы: «инертные» вещества могут тормозить (ингибировать) или в некоторых случаях ускорять этот обмен.

Наибольшую сложность для химиков-органиков при изучении основ электрохимии представляют адсорбция и теория двойного слоя. Следует иметь в виду, что в этих областях имеется широкое поле для исследований, хотя уже проделана значительная работа. Как и при изучении других поверхностных явлений, в этой области исследователь сталкивается со специфическими затруднениями в экспериментальных и теоретических подходах. Понятие двойного слоя, которое кратко будет описано ниже, позволяет предложить ряд моделей его строения радикально отличающихся друг от друга; некоторые авторы для описания двойного слоя использовали подход, основанный на статистической механике [38].

Наиболее полное изложение современного состояния наших представлений в этой области можно найти в специальной литературе [39]. Следует отметить, что большая часть экспериментальных результатов была получена в водных системах и с использованием ртутного капающего электрода. Этот электрод имеет много преимуществ по сравнению с электродами других типов. Электродный материал (ртуть) можно легко очистить, его поверхность регулярно обновляется. Кроме того, падающие капли позволяют избежать опасности постепенного загрязнения электрода вследствие адсорбции примесей из раствора. Наконец, пограничное натяжение этого жидкого электрода легко измерить; изменения пограничного натяжения указывают на наличие адсорбции.

### 2.4.2. Теория двойного слоя

Установлено, что при наложении потенциала на электрод или при модификации его поверхности даже в отсутствие окисляющихся или восстанавливающихся веществ через электрод протекает ток конечной величины. Этот нефарадеевский ток можно объяснить только благодаря допущению, что вблизи электрода раствор имеет особое строение и граница раздела электрод/раствор обладает свойствами конденсатора, емкость которого составляет $\approx 20$—$50$ мкФ/см$^2$.

Исходя из этого экспериментального факта были предложены более или менее сложные модели для описания этой локализованной структуры.

**Модель двойного слоя без учета специфической адсорбции.** Рассмотрим положительно поляризуемый электрод в водном растворе сильного электролита, например, фторида натрия. Можно использовать следующую простую модель. Первый слой молекул растворителя находится в контакте с металлом. Молекулы растворителя ориентированы, поскольку они имеют ди-



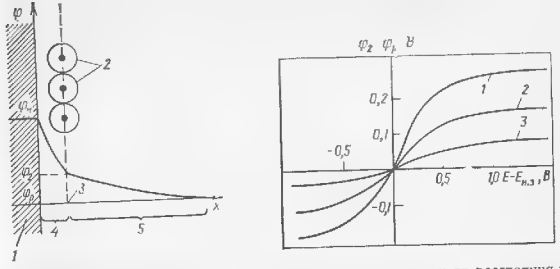



**Рис. 2.20.** Модель двойного слоя и зависимость потенциала $\varphi$ от расстояния $x$ до поверхности электрода в отсутствие специфической адсорбции (молекулы растворителя не показаны)

*1* — положительно поляризуемый электрод, *2* — сольватированные ионы $F^-$ в плоскости Гельмгольца; *3* — расстояние максимального приближения, *4* — слой Гельмгольца *5* — диффузный слой

**Рис. 2.21.** Зависимость разности потенциалов между плоскостью максимального приближения и раствором ($\varphi_2 - \varphi_0$) от разности потенциалов $E-E_{н.з}$ при концентрациях 1,1-зарядного сильного электролита, равных (в моль/л) 0,01 (*1*), 0,1 (*2*), 1 (*3*)

польный момент. Сольватированные ионы $F^-$ образуют упорядоченный слой около электрода, выстраиваясь в ряд в плоскости максимального приближения, названной *плоскостью Гельмгольца* (рис. 2.20). Со стороны этой плоскости, обращенной к раствору, наблюдается неоднородное распределение анионов и катионов — *диффузный слой*, в котором преобладают анионы. Наличие такого распределения подтверждается существованием области отрицательного заряда, абсолютное значение которого уменьшается с увеличением расстояния $x$ от электрода. Потенциал* изменяется в этом случае от $\varphi_M = F$ (потенциал металлического электрода) до $\varphi_p$ (потенциал раствора); точка перегиба на кривой изменения потенциала соответствует потенциалу $\varphi^2$**, который является потенциалом плоскости максимального приближения ионов.

Если начальный положительный потенциал электрода уменьшается, то уменьшается и притяжение анионов; можно показать, что должен существовать потенциал, при котором отсутствует заряд на поверхности электрода,— *потенциал нулевого заряда* $E_{н.з}$. При этом потенциале $\varphi_2 = \varphi_p$, поскольку не проис-

* Авторы традиционно используют символ $\varphi$ для обозначения различных потенциалов, рассматриваемых в их моделях.

** Символ $\varphi_1$ будет применен позднее.

ходит локального возмущения ионной атмосферы* Для заданной величины $E - E_{н.з}$ разность $\varphi_2 - \varphi_р$ уменьшается по мере увеличения концентрации электролита (рис. 2.21). При потенциалах, более отрицательных, чем $E_{н.з}$, начинают притягиваться катионы, и разность $\varphi_2 - \varphi_р$ становится отрицательной.

Эту простую модель можно заметно усовершенствовать, но даже в таком виде она позволяет вывести некоторые закономерности, основанные на существовании двойного слоя. Так, очевидно, что наличие двойного слоя изменяет концентрацию окисляющихся или восстанавливающихся ионов вблизи электрода; разность потенциалов, которая реально контролирует скорость переноса заряда, не равна $E$. В основе большинства моделей двойного слоя лежит гипотеза (даже в том случае, когда экспериментальных данных, подтверждающих это, недостаточно), согласно которой перенос заряда происходит на расстоянии плоскости максимального приближения. Следовательно, в значение потенциала $E$ должна быть внесена поправка на величину $\varphi_2 - \varphi_р$. Можно показать [40], что для константы скорости восстановления заряженных частиц с зарядом $Z_0$ следует использовать не уравнение, приведенное в разд. 2.23, которое не является строгим, а уравнение (2.83), которое можно представить в виде уравнения (2.84):

$$k = k^\circ \exp\left[-\frac{FZ_0}{RT}(\varphi_2 - \varphi_р)\right] \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}[E - (\varphi_2 - \varphi_р) - E^\circ]\right] \quad (2.83)$$

$$k = k^\circ \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi_2 - \varphi_р)(Z_0 - \alpha)\right] \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E - E^\circ)\right] \quad (2.84)$$

Соответствующая константа скорости переноса заряда (см. разд. 2.2.3) является, следовательно, кажущейся константой (уравнение 2.85), зависящей от заряда электроактивных частиц

$$k^\circ_{каж} = k^\circ \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi_2 - \varphi_р)(Z_0 - \alpha)\right] \quad (2.85)$$

Влияние потенциала $\varphi_2$ на кинетику переноса заряда известно как *эффект Фрумкина*. Разность $\varphi_2 - \varphi_р$ можно рассматривать как константу при наличии высокой концентрации сильного электролита и при потенциале, достаточно сильно отличающемся от $E_{н.з}$ (см. рис. 2.21). Однако в области $E_{н.з}$ изменение $\varphi_2 - \varphi_р$ с изменением $E$ в случае медленных систем может вызвать искажение $I,E$-кривой [41].

**Модель двойного слоя при наличии специфической адсорбции.** В предшествующей модели не учитывается возможность изменения потенциала нулевого заряда $E_{н.з}$ с изменением концентрации электролита с сильно сольватированными ионами ($^-OH$, $F^-$, $Li^+$, $Na^+$ и т. д.). Соли, у которых входящие в их состав ионы обладают меньшей энергией сольватации ($I^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $Cs^+$, $R_4N^+$ и т. д.), ведут себя сложнее: в их присутствии потенциал нулевого заряда зависит от концентрации электролита.

Наличие такой зависимости обусловлено *специфической адсорбцией* одного или обоих ионов электролита. Для описания такого поведения чаще всего предлагали модель, в основе которой лежит допущение о существовании достаточно сильного взаимодействия между некоторыми ионами и поверхностью металлического электрода. Вследствие такого взаимодействия ионы могут приблизиться к электроду на расстояние $x_1$, которое меньше расстояния $x_2$, на которое могут приблизиться ионы, не склонные к такому взаимодействию. При наличии специфической адсорбции приближение ионов на расстояние $x_1$ вызывает исчезновение или, по крайней мере, деформацию сольватной оболочки. В этих условиях двойной слой имеет следующее строение (рис. 2.22): на определенных участках поверхности электрода мономолекулярный слой растворителя, находящегося в контакте с металлом, замещается специфически адсорбированными ионами. Воображаемую плоскость, проходящую через электрический центр этих ионов, называют *внутренней плоскостью Гельмгольца* или, иногда, просто плоскостью Гельмгольца. Она расположена на расстоянии $x_1$ от электрода, и потенциал этой плоскости равен $\varphi_1$. Ионы, которые специфически не адсорбируются и обычно имеют сольватные оболочки, приближаются на расстояние $x_2 (> x_1)$. Воображаемую плоскость, проходящую через центр этих ионов, называют *внешней плоскостью Гельмгольца* или, иногда, *плоскостью Гуи*. В этой плоскости потенциал равен $\varphi_2$. В этом случае кривая зависимости потенциала от расстояния $x$ имеет две точки перегиба.

Область, ограниченная металлом и внешней плоскостью Гельмгольца, представляет собой внутренний (плотный) слой, называемый также слоем Гельмгольца или слоем Штериа. Со стороны раствора к внутреннему слою примыкает

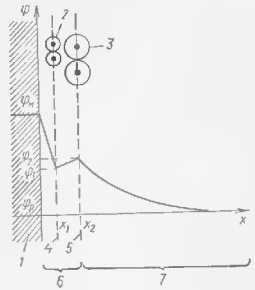



Рис. 2.22. Модель двойного слоя и зависимость потенциала от расстояния до поверхности электрода в случае специфической адсорбции аниона [42]

*1* — положительно поляризуемый электрод, *2* — несольватированные анионы; *3* — сольватированные анионы, *4* — внутренняя плоскость Гельмгольца, *5* — внешняя плоскость Гельмгольца *6* — плотный слой, *7* — диффузный слой

* Потенциал нулевого заряда настолько важен при обсуждении различных явлений на электроде, что было предложено выражение «рациональный потенциал» для обозначения потенциалов, которые отсчитываются от точки нулевого заряда в электролите в отсутствие специфической адсорбции

Гельмгольца в объем раствора. Этот слой ведет себя как «ионная атмосфера» электрода [42]; в нем потенциал снижается до $\varphi_p$, т. е. до потенциала в объеме раствора. Следует отметить, что область, в которой происходит изменение строения раствора, очень узка. Можно показать [42], например, что в водном растворе, содержащем $10^{-1}$ моль/л 1,1-зарядного электролита при 25 °С, толщина такого слоя составляет около $10^{-6}$ см. Эта толщина обычно пренебрежимо мала по сравнению с толщиной диффузного слоя $\delta$, равной примерно $10^{-3}$ см (см. р. 2.2.3). Следовательно, при рассмотрении массопереноса существованием двойного слоя можно пренебречь. После решения задачи массопереноса обычно бывает достаточно ввести поправку на влияние двойного слоя.

Подобно ранее представленной модели, модель, учитывающая специфическую адсорбцию, может быть заметно усовершенствована. Например, совершенно строгое решение требует учета изменения диэлектрической постоянной вблизи электрода (изменение, обусловленное ориентацией молекул растворителя в электрическом поле двойного слоя) и дискретности зарядов в двойном слое [58]

**Когда следует учитывать влияние диойного слоя?** После краткого обсуждения специфического строения раствора вблизи электрода возникает вопрос: необходимо ли при исследовании электрохимических процессов рассматривать наличие двойного слоя как реальный факт, который однако не имеет значения для практики, или же, напротив, следует учитывать многообразное влияние. Этот вопрос заслуживает внимания, поскольку многие исследователи проделали важную теоретическую работу по изучению влияния двойного слоя на кинетику электрохимических реакций, другие же, напротив, полностью игнорировали его влияние на механизм этих реакций.

Доказано, что строение двойного слоя играет очень важную роль; это подтверждается многочисленными экспериментальными данными из области электроорганического синтеза. Так, было замечено, что при электролизе акрилонитрила в водных растворах, если электролитом фона является четвертичная аммониевая соль, наблюдается гидродимеризация (см. гл. 20), приводящая к образованию адиподинитрила, тогда как в присутствии катионов щелочных металлов происходит восстановление до пропионитрила [43]. Аналогичные явления отмечены и в неводных средах. Так, восстановление этилбромида и пропиленкарбонате на свинцовом катоде приводит к тетраэтилсвинцу (уравнение 2.86), если электролитом фона является ониевая соль ($R_4N^+$ или $R_3S^+$), но если в качестве электролита фона применять соль $Li^+$, $Cd^{2+}$ или $NH_4^+$ [44], то при том же потенциале образуется этан (уравнение 2.87). Это объясняют преимущественной адсорбцией ониевых катионов на электроде, что приводит к образованию слоя, предотвращающего протонирование частиц, возникших при переносе заряда

$$C_2H_5Br + {}^1/_4Pb + e \longrightarrow Br^- + {}^1/_4Pb(C_2H_5)_4 \qquad (2.86)$$

$$C_2H_5Br + H^+ + 2e \longrightarrow C_2H_6 + Br^- \qquad (2.87)$$

В действительности существует разрыв между описанными выше фактами и уровнем развития теории, так что в настоящее время не удается полностью объяснить все полученные результаты и нельзя заранее подобрать электролит нужной природы и концентрации для успешного проведения синтеза. Этот вопрос обсуждается далее в гл. 5.

Основной вывод, который следует из описанных выше теоретических представлений, можно сформулировать следующим образом: поскольку существование двойного слоя оказывает очень слабое влияние на явления массопереноса, в основном нужно проанализировать его влияние на кинетику переноса заряда и сопряженных химических реакций. Для этого прежде всего необходимо детальное исследование его строения, однако фактически можно использовать лишь модели строения двойного слоя. Несомненно, на основе модельных представлений о строении двойного слоя удается прийти к выводам, которые согласуются с результатами термодинамического анализа различных макроскопических явлений (например, электрокапиллярности), обусловленных существованием двойного слоя. Однако, это соответствие не является доказательством справедливости этих моделей [45].

Тем не менее, при использовании модели, изображенной на рис. 2.22 для случая специфической адсорбции, было показано, что учет потенциала $\varphi_2$ во внешней плоскости Гельмгольца, в которой предположительно происходит перенос заряда, оказывается недостаточным для объяснения экспериментальных результатов, полученных при восстановлении протонов в водных средах на ртути в присутствии специфически адсорбированных галогенид-ионов. Кроме того, необходимо постулировать наличие взаимодействия между специфически адсорбированными ионами и активированным состоянием, которое возникает при переносе заряда. Это приводит к выводу, что перенос заряда происходит не во внешнем, а во внутреннем слое Гельмгольца [46].

Влияние двойного слоя на кинетику сопряженных химических реакций рассмотрено главным образом в связи с восстановлением протонов, образующихся при диссоциации слабой кислоты в воде (уравнения 2.88, 2.89).

$$AH \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}} A^- + H^+ \qquad (2.88)$$

$$H^+ + e \rightleftharpoons {}^1/_2H_2 \qquad (2.89)$$

Во всех исследованиях, проводимых с целью определения истинного влияния двойного слоя на константы скорости реакций диссоциации [47] или для оценки возможности нахождения

пользованы слабые кислоты AH, для которых стадия диссоциации перед переносом заряда обязательно включается в общий электрохимический процесс

Следует помнить о некоторых эффектах, связанных с тем, что вблизи электрода реакция диссоциации и обратная реакция рекомбинации происходят не в гомогенной среде Эти эффекты, обусловленные негомогенностью из-за наличия двойного слоя, могут заключаться в изменении концентрации ионов в двойном слое по сравнению с концентрацией в объеме раствора, в увеличении скорости диссоциации под действием электрического поля, в изменении скорости и положения равновесия реакций в результате диэлектрического насыщения среды, а также в ускорении или замедлении массопереноса ионов под действием поля.

Было показано, что реакционный слой (см. разд. 2.2.3), в котором, как предполагают, протекает суммарная химическая реакция и где химическая система неравновесна, может иметь толщину того же порядка, что и толщина диффузного слоя. Так, при восстановлении уксусной кислоты в присутствии ацетатиона с концентрацией $\approx 1$ моль/л $\mu$ составляет около $\approx 0{,}45$ нм ($\approx 4{,}5$ Å), химическая реакция почти целиком протекает в зоне двойного слоя. Если же концентрация ацетат-иона равна $10^{-2}$ моль/л, то $\mu \approx 4{,}5$ нм (45 Å), и реакция в основном протекает в растворе вне поля двойного слоя.

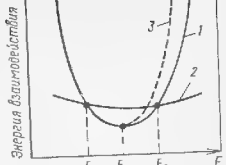
Приведенные выше результаты относятся к обмену протонов — реакции, характеризующейся очень большой скоростью. В случае более медленного процесса почти вся реакция должна протекать вне двойного слоя, и влияние последнего незначительно.

На основании результатов, полученных при восстановлении этилбромида (см. выше), показано, что суммарная электрохимическая реакция может привести к различным продуктам в зависимости от скорости протонирования промежуточных частиц, образующихся на электроде. В некоторых случаях двойной слой может влиять на стереохимию продуктов, образующихся в ходе электрохимической реакции [60] (см гл. 29).

### 2.4.3. Адсорбционные явления [49]

Как упоминалось выше, некоторые ионы могут адсорбироваться на электроде и тем самым изменять строение двойного слоя. Аналогичные явления могут быть вызваны адсорбцией нейтральных молекул, особенно если они имеют дипольный момент. Естественно, молекулы растворителя также адсорбируются, и фактически адсорбция растворенного вещества представляет собой замещение, при котором молекулы растворителя на поверхности электрода заменяются молекулами растворенного вещества Эта простая картина объясняет, почему в органической электрохимии явления адсорбции всегда более существенны в водных средах, чем в неводных: энергия, необходимая для замещения ранее адсорбированной на электроде молекулы органического растворителя на молекулу растворенного органического вещества, обычно много меньше, чем энергия, необходимая для замещения молекулы воды [59].






от потенциала

*1* — взаимодействие между электродом и электролитом, например LiF; *2* — взаимодействие между электродом и нейтральным полярным веществом *3* — взаимодействие между электродом и электролитом, например LiI, анионы которого специфически адсорбируются на электроде

За пределами области потенциалов $E_1$–$E_2$ адсорбируются главным образом ионы электролита

Молекулы адсорбированного на электроде вещества как правило замещают не все молекулы растворителя. Следовательно, поверхностная концентрация адсорбата (в моль/см$^2$), обычно обозначаемая буквой Г, меньше максимальной теоретически возможной концентрации $\Gamma_{макс}$. Эти две концентрации связаны между собой *изотермой адсорбции*. Выражение, описывающее эту связь, зависит от типов взаимодействия между молекулами и электродом, а также между самими молекулами в адсорбированном состоянии [50]. Было предложено несколько изотерм [51], соответствующих различным подходам к данной проблеме. В настоящее время одной из наиболее часто используемых является изотерма Ленгмюра (уравнение 2.90).

$$\Gamma = \Gamma_{макс} c/(c + a) \qquad (2.90)$$

где $c$ — концентрация растворенного вещества; $a$ — константа, характеризующая это соединение.

С изменением электродного потенциала меняется $\Gamma_{макс}$. Характерно, что при достаточно отрицательном или положительном потенциале притяжение ионов к электроду становится настолько сильным, что происходит замещение адсорбированных нейтральных молекул (рис. 2.23). Энергии взаимодействия между электродом и нейтральной полярной молекулой, а также между электродом и ионами электролита в случае водных растворов обычно составляют несколько ккал/моль.

**Электрокапиллярные кривые.** Большая часть исследований адсорбционных явлений была проведена на ртутном электроде, поскольку на этом жидком электроде можно легко измерить (например, с помощью капиллярного электрометра Липпмана *

* Относительные значения $\gamma$ можно также определить с помощью ртутного капающего электрода, измеряя период капания, который примерно пропорционален пограничному натяжению

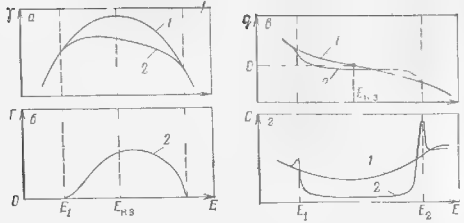



Рис. 2.24. Зависимость пограничного натяжения γ (*а*), поверхностной концентрации Г нейтрального адсорбированного вещества (*б*), плотности заряда на электроде $q$ (*в*) и дифференциальной емкости $C$ (*г*) электрода от потенциала

*1* - для раствора электролита, не проявляющего специфической адсорбции; *2* — для раствора этого же электролита после введения адсорбирующегося вещества

[52]) пограничное натяжение γ, зависящее от адсорбции. Пограничное натяжение сильно зависит от потенциала электрода (рис. 2.24*а*). Кривую, показывающую эту зависимость, называют *электрокапиллярной кривой.*

Для раствора электролита, ни один из ионов которого специфически не адсорбируется, кривая представляет собой по существу параболу (см. рис. 2.24*а*, кривая *1*); пик этой кривой ранее определенный потенциал нулевого заряда $E_{н.з}$. При добавлении к этому раствору адсорбирующегося вещества в небольшой концентрации (например, $10^{-4}$ моль/л) электрокапиллярная кривая «сглаживается» между потенциалами $E_1$ и $E_2$, при которых вещество десорбируется* (см. рис. 2.24*а*, кривая *2*).

При получении таких кривых предполагается, что в ходе измерений устанавливается адсорбционное равновесие и что, особенно важно, на поверхности электрода не происходит переноса заряда (идеально поляризуемый электрод). В случае достижения равновесия явление адсорбции может быть изучено с позиций термодинамики [53]. Таким образом было выведено выражение, называемое уравнением Гиббса для поверхностной концентрации адсорбированного нейтрального вещества (уравнение 2.91), из которого вытекает зависимость поверхностной концентрации Г от потенциала электрода (см. рис. 2.24*б*).

$$\Gamma = -[1/(RT)]\,[d\gamma/d\,(\ln c)] \qquad (2.91)$$

**Плотность заряда и емкость двойного слоя.** Присутствие адсорбированных молекул на поверхности электрода изменяет плотность электрического заряда на нем (см. рис. 2.24*в*). Можно показать, что в случае установления адсорбционного равновесия плотность заряда связана с пограничным натяжением γ и потенциалом уравнением Липпмана (2.92)

$$q = -d\gamma/dE \qquad (2.92)$$

По определению, заряд электрода равен нулю при $E = E_{н.з}$ в отсутствие в растворе адсорбирующегося вещества, но в водных растворах он может быть равен 10—20 мкКл/см², если потенциал достаточно положителен или отрицателен. Именно наличие этого заряда на электроде и равного, но противоположного по знаку заряда со стороны раствора придает, как уже упоминалось, двойному слою свойства конденсатора.

В этой связи следует рассмотреть два типа емкости. *Интегральная емкость* $C_и$ определяется уравнением (2.93). Она зависит от потенциала электрода (рис. 2.25) *. Поэтому целесообразно ввести понятие *дифференциальной емкости* $C$, определяемой выражением (2.94) и часто неправильно называемой просто емкостью двойного слоя.

$$C_и = q/(E - E_{н.з}) \qquad (2.93) \qquad C = dq/dE \qquad (2.94)$$

Дифференциальная емкость также зависит от потенциала (см. рис. 2.24*г*), но ее сравнительно легко измерить экспериментально с помощью моста переменного тока [54]. Важно отметить, что эти измерения возможны только потому, что дифференциальную емкость можно считать неизменной при очень

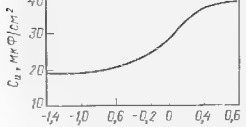



Рис. 2.25. Зависимость интегральной емкости $C_и$ от потенциала для ртутного электрода в 0,5 *М* водном растворе $Na_2SO_4$

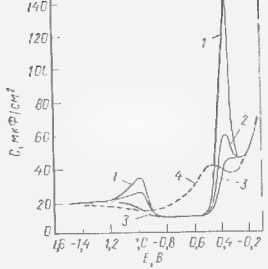



Рис. 2.26. Зависимость дифференциальной емкости висящей ртутной капли при 25 °С в 1 *М* водном растворе KCl, содержащем $10^{-2}$ моль/л *н*-пентилового спирта, от потенциала при частоте (электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод):

*1* — при 20 Гц; *2* — при 2000 Гц; *3* — при 200 000 Гц. *4* — для раствора, содержащего только электролит

* Следует оговорить, что значения $E_1$ и $E_2$ определяются исключительно чувствительностью измерений, т. к. кривая в присутствии адсорбирующегося вещества асимптотически приближается к кривой без него. - *Прим. ред.*

* Следует отметить, что согласно уравнению Липпмана электрокапиллярная кривая была бы истинной параболой, если бы интегральная емкость не зависела от потенциала

небольшом изменении потенциала $\Delta E$. Тем не менее и теория, и эксперимент показывают, что получаемые таким способом значения $C$ зависят от используемой при измерениях частоты (рис. 2.26). Поэтому необходимо указывать частоту, при которой была измерена зависимость $C = f(E)$, или приводить кривую, которая получается при экстраполяции частоты на нуль [55].

Кривые $C = f(E)$ имеют общие черты, которые не зависят от частоты; в частности, характерно, что дифференциальная емкость очень сильно изменяется при потенциалах адсорбции или десорбции нейтральных веществ* (см. рис. 2.24*г*). Иногда в случае ароматических соединений наблюдаются значительные изменения $C$ в области потенциалов, расположенной между потенциалами десорбции $E_1$ и $E_2$; эти изменения относят за счет переориентации адсорбированных молекул [56].

**Кинетика адсорбции.** Некоторые соотношения, обсуждавшиеся выше, выведены на основе термодинамики для электрода с установившимся адсорбционным равновесием в отсутствие переноса заряда. Если эти условия не выполняются, то следует рассмотреть две кинетические задачи: кинетику самой адсорбции** и влияние адсорбции на кинетику переноса заряда, происходящего на электроде.

Кинетика адсорбции фактически определяется кинетикой нескольких процессов [57]. Адсорбирующиеся частицы должны быть доставлены к электроду путем массопереноса (аналогичные процессы обсуждались в связи с $I, E$-кривыми). Затем эти частицы должны переместиться из раствора в адсорбционный слой. Наконец, в некоторых случаях адсорбированные частицы должны образовать ассоциаты или двухмерные структуры в результате процесса, близкого к двухмерной кристаллизации.

Эти явления очень трудно изучать раздельно. Многочисленными экспериментальными исследованиями показано, что скорости процесса адсорбции и образования адсорбционного слоя очень велики, поэтому лимитирующей стадией суммарного процесса часто является только стадия массопереноса.

**Влияние адсорбции на кинетику электродных процессов.** Адсорбция оказывает заметное влияние на электродные реакции. Это следует учитывать не только в электрохимических синтезах, но также и в других технологически важных областях, таких, например, как ингибирование коррозии металлов [61], электроосаждение металлов и улучшение качества осадков [62] с помощью органических веществ. Поэтому неудивительно, что делалось много попыток решения этой задачи [63]. Не-

* Из определения $C$ следует, что она максимальна при тех значениях $E$, которые отвечают наибольшим изменениям $\Gamma$, а не при $\Gamma = 0$ — *Прим. ред.*

** Тот факт, что явление адсорбции не может быть бесконечно быстрым, очевиден из изменения дифференциальной емкости, которое наблюдается при высокой частоте (см. рис. 2.26).



смотря на проведенные исследования, в настоящее время отсутствует общая теория, охватывающая все известные экспериментальные факты.

Изучаемые явления многочисленны и сложны. Получаемые результаты зависят от того, является ли адсорбат электрохимически активным веществом, промежуточным или конечным продуктом реакции или вообще неэлектроактивным соединением. Каждое из этих веществ может оказать различное влияние на электрохимическое превращение.

Так, рассматривая только перенос заряда, можно придти к заключению, что на поверхности электрода следует выделить две области. В одной из них адсорбция не нарушает строения двойного слоя, и здесь константа скорости переноса заряда (см. разд. 2.2.2) имеет значение $k_1^\circ$. В другой области адсорбат уменьшает скорость переноса заряда, вплоть до нуля; это соответствует значению константы $k_{\text{адс}}^\circ$ [64]. В этих условиях скорость общего переноса выражается уравнением (2.95)

$$k_2^\circ = (1 - \theta) k_1^\circ + \theta k_{\text{адс}}^\circ \qquad (2.95)$$

где $\theta$ — степень заполнения поверхности электрода.

Но эта простая модель, в которой адсорбированные молекулы находятся на отдельных небольших участках поверхности электрода, не всегда объясняет наблюдаемые результаты. Часто необходимо допустить, что адсорбированные молекулы могут свободно перемещаться по поверхности, почти как молекулы газа в двухмерном пространстве. В этом случае наличие адсорбата проявляется в увеличении энергии активации переноса заряда [65].

Присутствие адсорбированных частиц может также изменять потенциал двойного слоя $\varphi_2$, особенно если частицы являются ионами (эффект Фрумкина). Это изменение может вызвать как увеличение, так и уменьшение $k_1^\circ$, поэтому в присутствии адсорбата скорость переноса заряда часто увеличивается [66]. Однако это увеличение скорости может быть обусловлено другой причиной; некоторые специфически адсорбирующиеся анионы ускоряют перенос заряда до такой степени, что это нельзя объяснить только эффектом Фрумкина. В этом случае перенос заряда происходит через адсорбированные частицы (лигандный или мостиковый эффект) [67].

Адсорбированные на электроде частицы могут также изменять скорость массопереноса. Это следует учитывать, особенно при использовании модели, в которой предполагается, что электродная поверхность только частично покрыта адсорбатом [68]. Наконец, некоторые исследователи считают, что на химические реакции, сопряженные с переносом заряда, влияет присутствие адсорбата. В частности, это возможно в случае очень быстрых реакций протонирования, например, анион-радикала, образовав-

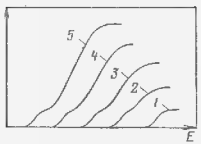



Рис 2.27. Кривые ток — потенциал для восстановления красителя метиленового голубого на ртутном капающем электроде (водная среда, pH 7,96) при концентрациях раствора красителя (в моль/л) [71], равных 0,61 (*1*), 1,18·10⁻⁴ (*2*), 2,79·10⁻⁴ (*3*), 3,67·10⁻⁴ (*4*), 4,54·10⁻⁴ (*5*) моль/л

Для наглядности кривые сдвинуты по оси потенциалов

шегося в результате восстановления нитробензола с участием одного электрона [69].

Влияние адсорбции на электродные процессы особенно отчетливо видно на *I,E*-кривых, полученных на ртутном капающем электроде (см. гл. 3). Кроме того, полярография позволяет удовлетворительно количественно интерпретировать результаты эксперимента [70], особенно в случае быстрых электронных переходов. Например, при восстановлении метиленового голубого до его лейкоформы в водной среде при pH 7,96 наблюдается «предволна», предельный ток которой (рис. 2.27) не зависит от концентрации красителя [71]. Это объяснили адсорбцией лейкоформы; предполагают, что только лейкоформа адсорбируется в этих условиях. Очевидно, что в случае быстрого обратимого восстановления (см. разд. 2.2.2), которое приводит к частицам, удерживаемым на электроде адсорбционными силами, требуется меньше энергии, чем для восстановления, приводящего к образованию свободных частиц. Следовательно, адсорбция восстановленных частиц вызывает появление волны при более положительном потенциале по сравнению со стандартным потенциалом (см. рис. 2.27, кривая *1*). Однако поскольку количество восстановленного продукта, которое может адсорбироваться на электроде, ограничено, то обычному восстановлению неадсорбирующихся частиц при достаточно высокой их концентрации соответствует вторая волна при более отрицательном потенциале (см. рис. 2.27, кривые *2*–*5*). Предельный ток первой волны (адсорбционной предволны) не зависит от концентрации, поскольку он ограничен количеством вещества, которое может быть адсорбировано на электроде. Проведены удовлетворительные количественные расчеты [71]. В описанном выше примере электрохимическая реакция, а также адсорбция могли считаться достаточно быстрыми для того, чтобы равновесия устанавливались мгновенно. Можно также проанализировать некоторые случаи, в которых имеются кинетические ограничения [70, 72].

### 2.4.4. Поверхностные явления на твердых электродах

Ртутный электрод имеет несколько существенных преимуществ по сравнению с электродами из других металлов, однако потенциал окисления ртути настолько мал, что ртуть не может служить анодом при исследовании окисления большинства органических соединений. Поэтому, начиная с 50-х годов, многие исследования проводились на твердых электродах, в особенности на электродах из благородных металлов: платины, золота и т. д. Коротко напомним о поверхностных явлениях на твердых электродах [73].

Платиновый электрод, например, фактически не обладает чистой поверхностью за исключением сравнительно узкой области потенциалов. Эту область называют «двойнослойной областью» (областью двойного слоя), поскольку в этих пределах металл не покрыт ничем, кроме растворителя, находящегося в специфическом состоянии, и ионов электролита. При более высоких значениях потенциала металл покрывается оксидами, а при более низких — адсорбированным водородом, который образуется в результате разряда протонов среды. Это особенно хорошо иллюстрируется циклическими вольтамперограммами (см. гл. 3) Белда и Брайтера [74], полученными на платиновом электроде в различных водных растворах, например, в растворе серной кислоты (рис. 2.28). На гладкий платиновый электрод, погруженный в такой раствор, накладывают потенциал, который изменяется линейно во времени (см. рис. 2.28*а*). В момент времени $t_1$ направление наложения потенциала изменяется на обратное. В ходе изменения потенциала проходящий через электрод ток регистрируется как функция потенциала (см. рис. 2.28*а*). Начиная от точки A, в интервале потенциалов 0—0,4 В на кривой имеются два пика, соответствующие окислению водорода, адсорбированного на поверхности электрода (ток положителен). В интервале потенциалов 0,4—0,8 В металл ничем не покрыт и протекает только нефарадеевский ток, обусловленный существованием двойного слоя. Начиная с 0,8 В ток снова увеличивается вследствие окисления воды, которое приводит к образованию оксидов на поверхности электрода; вблизи 1,6 В происходит интенсивное окисление воды с выделением кислорода. При поляризации в обратном направлении при 0,7 В на кривой появляется большой пик. Он обусловлен восстановлени-

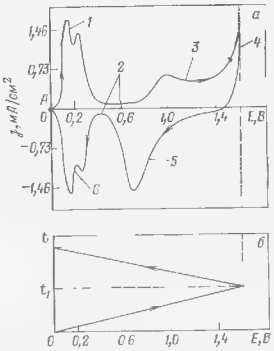



Рис 2.28. Циклическая вольтамперограмма (*а*), соответствующая треугольному изменению потенциала (*б*), на платиновом электроде в водном 2,3 *М* растворе $H_2SO_4$ при 25 °С (электрод сравнения $H_2/H^+$, скорость развертки потенциала 0,5 В/с)

*1* — окисление адсорбированного водорода *2* — область двойного слоя, *3* — образование оксида *4* — выделение кислорода, *5* — восстановление оксида *6* — восстановление $H^+$ и адсорбция водорода

ем ранее образовавшегося оксида. Поверхность платины вновь становится чистой только до потенциала около 0,4 В, когда начинается восстановление водорода, покрывающего металл. Развертка по потенциалу осуществлялась таким образом, чтобы не достигались значительные отрицательные потенциалы, когда происходит интенсивное восстановление протонов с выделением водорода.

Первый вывод, который можно сделать из анализа рис. 2.28, состоит в том, что природа электродной поверхности зависит от потенциала, при котором предварительно выдержали электрод. Так, электрод, поляризуемый вначале при 0,0 В, а затем при потенциале 0,7 В, представляет собой платину, вблизи поверхности которой существует только двойной слой. Напротив, если бы электрод поляризовали при 1,4 В (анодно), то при изменении потенциала до 0,7 В поверхность электрода, по крайней мере частично, все еще была бы покрыта оксидами; в то же время, если бы потенциал такого анодно поляризованного электрода затем достиг значения 0,4 В, то произошло бы восстановление всей оксидной пленки. Вновь регенерированная поверхность платины имела бы те же характерные каталитические свойства, что и платинированная платина. Существует много противоречивых мнений [75] относительно природы этой регенерированной платиновой поверхности.

Следует также заметить, что описанные явления еще более усложняются «предысторией» электрода [76]. Свойства электрода сильно изменяются, если он последовательно многократно поляризуется или если ранее он был использован в ряде процессов электролиза. Следовательно, «предварительная обработка» электродов может оказаться очень важной [77].

Необходимо сделать два дополнительных замечания

1. В органических средах также наблюдается образование пленок оксидов благородных металлов и адсорбированного водорода; для этого достаточно того количества воды (остаточная вода), которое имеется в растворителе.

2. Форма кривых, аналогичных приведенным на рис. 2.28, свидетельствует о том, что на поверхности металлического электрода наблюдаются сложные явления, которые обусловливают, например, существование значительного остаточного тока на циклических вольтамперограммах. Метод циклической вольтамперометрии особенно удобен для обнаружения изменений остаточного тока, поскольку на обычных $I,E$-кривых (см. разд. 2.2.2) эти изменения в общем незначительны. Кроме того, многие электрохимические реакции могут быть проведены на золотом или платиновом электроде, покрытом оксидами. Нужно помнить, что природа поверхности электрода может измениться в процессе наложения потенциала, и что этого изменения может быть достаточно, чтобы заметно изменить кинетику переноса заряда и, следовательно, в некоторых случаях и механизм реакции.



## 2.5. Связь между структурой и электрохимическими свойствами

Изучение электрохимических свойств органических соединений не ставит своей единственной целью разработку новых синтезов. Помимо проблемы синтеза, которому посвящена значительная часть этой книги, органическая электрохимия имеет также большое значение для физической химии. Мы приведем здесь некоторые соотношения, которые существуют между строением соединений и их электрохимическими свойствами

В самом начале развития органической полярографии (восстановление органических соединений на капающем ртутном электроде) Я. Гейровский, предложивший этот метод, показал, что восстановление происходит тем легче (т. е. происходит при более положительных потенциалах), чем больше двойных связей в молекуле [78]. Вскоре после этого Шиката и Тачи разработали «правило электроотрицательности», гласившее, что потенциал восстановления становится более положительным по мере увеличения электроотрицательности заместителей в молекуле. Позднее эти правила удалось достаточно надежно обосновать, благодаря развитию представлений об индуктивном и мезомерном эффектах. Сравнительно недавно взаимосвязь между структурой и потенциалом восстановления (или окисления) получила количественное выражение. Ниже будет рассмотрено соотношение между потенциалом восстановления (или окисления) и энергиями молекулярных орбиталей, а затем нетермодинамические соотношения (типа соотношений Гаммета или Тафта). Эти вопросы подробно обсуждаются в работах [79] и [80].

### 2.5.1. Соотношение между потенциалами окисления и восстановления и энергией молекулярных орбиталей

Рассмотрим простую систему, состоящую из ароматического углеводорода и его анион-радикала: $R + e \rightleftharpoons R^{\cdot-}$. Напомним, что потенциал полуволны $I,E$-кривой для восстановления дается выражением (2.96).

$$E_{1/2} = \Delta G^{\circ}/F - (RT/F)\ln\left(m_R/m_{R^{\cdot-}}\right) \qquad (2.96)$$

Величина $\Delta G^{\circ}$ определяется уравнением (2.97)

$$\Delta G^{\circ} = \left(G^{\circ}_R\right)_p - \left(G^{\circ}_{R^{\cdot-}}\right)_p + \left(G^{\circ}_e\right)_M = \left(G^{\circ}_R\right)_г - \left(G^{\circ}_{R^{\cdot-}}\right)_г + \left(G^{\circ}_e\right)_M + \Delta\Delta G^{\circ}_p \qquad (2.97)$$

где $G^{\circ}_R$ и $G^{\circ}_{R^{\cdot-}}$ — свободные энергии частиц R и $R^{\cdot-}$ (индексы «р» и «г» относятся к их значениям в растворе и газовой фазе соответственно); $\left(G^{\circ}_e\right)_M$ — свободная энергия электрона в металле электрода, $\Delta\Delta G^{\circ}_p$ — разность свободных энергий сольватации R и $R^{\cdot-}$.

В отсутствие энтропийных эффектов это выражение принимает вид (2.98).

$$\Delta G^{\circ} = A + \left(G^{\circ}_e\right)_M + \Delta\Delta G^{\circ}_p \qquad (2.98)$$

где $A$ — сродство к электрону соединения R, т. е. энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к молекуле R в газообразном состоянии.

В ряду ароматических углеводородов члены $m_R$ и $m_{R^{-\bullet}}$ в уравнении (2.96) незначительно отличаются друг от друга и слабо изменяются при переходе от одного углеводорода к другому вследствие небольшого различия между коэффициентами диффузии $D_R$ и $D_{R^{-\bullet}}$. Поскольку $(G_e^{\circ})_M$ является константой, очевидно, что $E_{1/2}$ изменяется линейно с изменением $A$. Соотношение между $E_{1/2}$ и $A$ можно скоррелировать с результатами расчета энергии низшей незанятой орбитали, которая равна $-A$. Тогда

$$E_{1/2} = -(\alpha_0 + m_{n+1}\beta_0) + \text{const} \qquad (2.99)$$

где $\alpha_0$ и $\beta_0$ — кулоновский и резонансный интегралы в терминах теории Хюккеля, $m_{n+1}$ — энергия низшей незанятой орбитали; const — константа, одинаковая для всех углеводородов рассматриваемого ряда

Принимая во внимание изменения величины $\Delta\Delta G_p^{\circ}$, можно в конечном счете показать [81], что существует линейная зависимость (уравнение 2.100) между потенциалом полуволны и энергией низшей незанятой орбитали (см. гл. 6)

$$E_{1/2} = bm_{n+1} + \text{const} \qquad (2.100)$$

Соотношения такого типа удовлетворительно соблюдаются для рядов ароматических углеводородов, потенциалы полуволн (уравнение 2.101) которых были определены в различных водно-диоксановых смесях [82].

$$E_{1/2} = (2{,}368 \pm 0{,}099)\, m_{n+1} - (0{,}924 \pm 0{,}109) \qquad (2.101)$$

Следует отметить, что если экспериментальное значение потенциала полуволны выпадает из линейной зависимости, то это свидетельствует о том, что молекула данного углеводорода, вероятно, не является плоской [82]. Эти исследования стимулировали многочисленные уточнения, учитывающие возможные изменения резонансного интеграла $\beta_0$ [83]

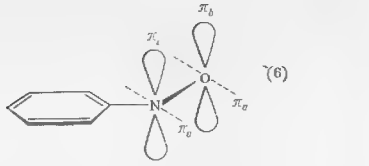
При окислении тех же углеводородов на платиновом аноде в такой среде, как ацетонитрил, получаются аналогичные соотношения между потенциалом анодной полуволны и энергией высшей занятой молекулярной орбитали $m_n$ [84]. Наконец, в случае альтернантных углеводородов известно, что энергии $m_n$ и $m_{n+1}$ симметрично расположены по отношению к нулевому уровню энергий. Результатом является линейное соотношение между $E_{1/2}$ анодной и катодной волн, на что впервые указал Хойтинк [85]. Это свидетельство несомненного успеха теории Хюккеля; кроме того, это подчеркивает различие между альтернантными и неальтернантными углеводородами, так как для последних, например для флуорантена, это соотношение не соблюдается.

Эти соотношения справедливы не только в случае ароматических углеводородов. Восстановление кетонов — сложный процесс, в котором участвуют протоны, в кислых или водных средах при очень высоких значениях pH можно показать, что электрохимическая стадия (уравнение 2.102) включает перенос только одного электрона. В этих условиях также было найдено линейное соотношение между $E_{1/2}$ и энергией низшей незанятой орбитали $m_{n+1}$ [86]

$$RR'C{=}O + e \longrightarrow RR'\dot{C}{-}O^{-} \qquad (2.102)$$

Необходимо отметить, что существование подобных соотношений означает, что $E_{1/2}$ характеризует простую окислительно-восстановительную систему (реакцию в которой протекают быстро и обратимо) и что это выполняется в ряду соединений, у которых не изменяются энергии сольватации $\Delta\Delta G_p^{\circ}$. Эти ограничения очень жестки, однако число опубликованных вполне удовлетворительных соотношений удивительно велико. Например, крайне редко можно найти ароматический углеводород, который окисляется в одноэлектронной стадии до катион-радикала, совершенно стабильного в исследованных органических средах. Гораздо чаще встречаются системы, полностью необратимые из-за протекания ряда химических реакций, следующих за стадией переноса электрона. Выполнение соотношений между $E_{1/2}$ и энергией орбитали должно быть обусловлено тем, что природа последующих реакций в каждом ряду изученных соединений одинакова, а также компенсацией ошибок.

Одновременное изучение характеристик молекулярных орбиталей органических соединений и их электрохимических свойств дает информацию, которую можно использовать не только для получения описанных выше соотношений. Примером может служить одноэлектронное окисление и восстановление нитробензола (6) в органической среде на платиновом электроде [87]. Образовавшиеся соответственно катион-радикал и анион-радикал достаточно стабильны для получения их спектров ЭПР (см. гл. 3). По этим спектрам было установлено, что для атома азота константы взаимодействия $a_N$ равны 37,0 и 7,97 Гс для катион-радикала и аннон-радикала соответственно. Такую большую разницу можно объяснить, лишь предположив, что в катион-радикале неспаренный электрон локализован на группе NO (σ-радикал), тогда как в анион-радикале он делокализован по всей системе π-орбиталей молекулы (π-радикал). Эти результаты проясняются при рассмотрении электронной структуры группы NO (рис. 2.29). Неспаренный электрон катион-радикала должен находиться на $\pi_a^{*}$-орбитали; эта орбиталь из-за нелинейности группы CNO, копланарной с бензольным ядром, не может быть сопряжена с π-системой бензольного кольца. Наоборот, неспаренный электрон аннон-радикала находится на $\pi_s^{*}$-орбитали, которая сопряжена с π-системой ароматического кольца.



(6)

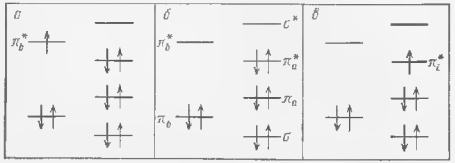


Рис. 2.29. Электронная структура группы NO в анион-радикале (*а*), нейтральной молекуле (*б*) и катион-радикале (*в*) нитробензола

Этот пример иллюстрирует, как, комбинируя электрохимический метод с подходящим физическим методом, можно точно охарактеризовать интересующую нас электронную систему в данной электрохимической реакции. Тот факт, что при окислении нитробензола получается σ-радикал, показывает, что электрон переходит с $\pi_a^*$-орбитали нитрозогруппы.

### 2.5.2. Нетермодинамические соотношения

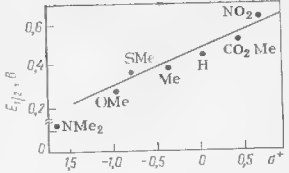
Известно большое число примеров нетермодинамических соотношений, например соотношения Гаммета или Тафта между потенциалами полуволны и коэффициентами σ для ряда заместителей в соединениях, которые могут подвергаться электроокислению или электровосстановлению. Изучены главным образом реакции восстановления; в опубликованных работах использовали ртутный электрод, который нельзя применить при положительных потенциалах, необходимых для окисления многих органических соединений. Очень тонкий анализ этих соотношений был сделан в работе Зумана, содержащей обширный экспериментальный материал [88].

Неудивительно, что такие соотношения справедливы в случае быстрых систем, когда $E_{1/2}$ для данного ряда соединений пропорционален $\Delta G^\circ$. Можно показать, что для необратимой системы $E_{1/2}$ пропорционален энергии активации $\Delta G^*$, которая характеризует электрохимическую реакцию. Эта ситуация аналогична той, что приводит к соотношениям типа Гаммета, применимым как к константам равновесия, так и к константам скорости [89].

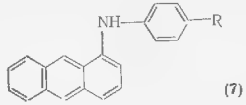


Рис. 2.30. Зависимость потенциалов полуволны $E_{1/2}$ некоторых *пара* замещенных *N*-антраниланилинов от констант $\sigma^+$:

Вольтамперные кривые получены на вращающемся платиновом электроде в ацетонитриле, содержащем $10^{-1}$ моль/л LiClO$_4$, электрод сравнения Ag/Ag$^+$ ($10^{-2}$ моль/л)




Как и в случае гомогенных химических реакций, была сделана попытка разделить полярный, мезомерный и стерический эффекты замещающих групп. Аналогично, предложено несколько σ-факторов в зависимости от типа взаимодействия между заместителями и группировкой, подвергающейся электрохимическим реакциям [90]. Несмотря на эти уточнения, часто обнаруживают, что некоторые соединения, принадлежащие к группе, которая в целом подчиняется ρ,σ-соотношению, заметно отклоняются от нормы. В качестве примера приведены данные, полученные при окислении *N*-антраниланилинов (7) (рис. 2.30) [91]. При R = $NMe_2$ потенциал $E_{1/2}$ аномально низок. Зуман [88] предположил, что в таком случае исследуемое соединение может подвергаться электрохимическому превращению по иному механизму. Однако в данном случае это, по-видимому, не имеет места, поскольку можно показать, что для произвольного с R = = $NMe_2$ так же, как и для других соединений этого ряда, электрохимическая стадия — это быстрый одноэлектронный обмен. По-видимому, коэффициент $\sigma^+$ для группы $NMe_2$ имеет какую-то степень неопределенности.




(7)

## 2.6. Роль реакционной среды

В нескольких случаях мы упоминали о влиянии реакционной среды на электрохимические явления. Поскольку использование ряда сред для изучения каждой данной реакции становится все более обычным, вероятно, целесообразно закончить эту главу описанием различных факторов, которые зависят от изменения среды [93, 94]. Среда может влиять, во-первых, на электродную реакцию и, во-вторых, на химические реакции, сопряженные с электронным переносом. (Следует помнить, что под средой мы подразумеваем не только растворитель, но и фоновый электролит и примеси, особенно остаточную воду, всегда присутствующую в органических растворителях)

### 2.6.1. Влияние среды на электродные реакции

В первую очередь среда влияет на явления массопереноса. Это связано не только с вязкостью, которая определяет коэффициент диффузии $D$ [95]. На диффузию электроактивных частиц влияет также размер их сольватных оболочек и явления обмена сольватируемых частиц. Так, протон значительно более подвижен в воде и в некоторых других растворителях, чем в большинстве органических растворителей [96].

Аналогичным образом среда оказывает очень сильное влияние на явления в двойном слое. Следует отметить три основных момента. Емкость двойного слоя не связана простым соотношением с диэлектрической постоянной в объеме раствора. Это объясняется особенностями строения растворителя (ориентацией его молекул) вблизи электрода [97]. Кроме того, адсорбция, которая затрудняет интерпретацию результатов электрохимических измерений (см. гл. 3), реже встречается в органических растворителях, чем в воде, поскольку энергия, необходимая для замещения молекулы растворителя молекулой растворенного вещества (энергия замещения), обычно выше в случае органических растворителей, нежели в случае воды [98]. Наконец, нужно помнить о влиянии ионов электролита фона на строение двойного слоя (см. разд. 2.4.3). Это указывает на необходимость учета влияния не только растворителя, но и среды в целом.

Среда может изменить характеристики самого процесса переноса заряда, т. е. константы $E^\circ$, $k^\circ$ и $\alpha$.

В большинстве исследований, связанных с изучением изменения окислительно-восстановительного потенциала данной системы как функции среды, на самом деле рассматривается изменение потенциала полуволны для быстрых одноэлектронных обратимых систем. Для того чтобы результаты были правильными, необходимо удостовериться, что полученная $I,E$-кривая действительно соответствует процессу переноса электрона, неосложненного, в частности, сопряженными химическими реакциями. В этих условиях потенциал полуволны, например, для окисления соединения А до частицы $A^+$, описывается выражением (2.103).

$$E_{1/2} = I + \Delta E_{\text{сольв}} - \frac{T\,\Delta S}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f^+ D}{f D^+} + \text{const} \qquad (2.103)$$

где $I$ — потенциал ионизации А в газообразном состоянии; $\Delta E_{\text{сольв}}$ — разность энергий сольватации частиц $A^+$ и А; $\Delta S$ — изменение энтропии, сопровождающее реакцию, $f$ и $f^+$ — коэффициенты активности частиц А и $A^+$ соответственно; $D$ и $D^+$ — коэффициенты диффузии.

Очевидно, замена растворителя может изменить все величины за исключением потенциала ионизации, но наибольшие изменения претерпевает $\Delta E_{\text{сольв}}$. Влияние многих характеристик среды на потенциалы окисления и восстановления ароматических соединений подробно рассмотрено в работе [17б].



Значительно менее изучено влияние среды на константу скорости переноса заряда $k^\circ$. О влиянии двойного слоя и адсорбции на кинетику переноса заряда уже говорилось (см. разд. 2.4.3). Значительная часть опубликованных до настоящего времени экспериментальных результатов свидетельствует о том, что $k^\circ$ относительно мало зависит от природы растворителя*. Так, для системы $Cd/Cd^{2+}$ эти константы различались не более чем в 44 раза [99]. При сравнении со значениями $k^\circ$, приведенными в табл. 2.1, видно, что в данном случае $k^\circ$ в значительно большей степени определяется природой окислительно-восстановительной системы, чем природой растворителя. Это понятно, если вспомнить, что $k^\circ$, по определению, отражает перегруппировку сольватной оболочки во время переноса электрона. Энергии активации, связанные с этими перегруппировками, существенно не изменяются при замене растворителя, но сильно зависят от участвующих частиц.

До сих пор очень мало сделано для выяснения влияния среды на коэффициент $\alpha$.

### 2.6.2. Влияние среды на сопряженные химические реакции

Влияние среды на химические реакции, сопряженные с переносом заряда, легче продемонстрировать, чем влияние среды на перенос заряда. Например, при изменении среды скорости химических реакций могут изменяться на несколько порядков. Поскольку скорость переноса заряда у органических соединений высока, общая скорость электрохимического процесса чаще всего лимитируется скоростью сопряженной химической реакции. Вследствие очень большого влияния среды на кинетику химических реакций понятно, почему при изменении среды возможно полное изменение пути реакции.

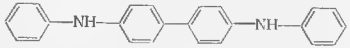
Хорошей иллюстрацией этого факта служит восстановление ароматических углеводородов в водно-органической среде и в органической среде, которая лишь медленно поставляет протоны (см. разд. 2.3.2). Все последние исследования в органической электрохимии с использованием неводных растворителей были основаны на факте значительного влияния среды на сопряженные химические реакции; это сделало возможным обнаружение многих промежуточных продуктов и внесло заметный вклад в выяснение механизмов реакций.

На сопряженные химические реакции оказывают влияние как физические, так и химические свойства среды. Такие физические свойства растворителя, как диэлектрическая постоянная, дипольный момент и способность образовывать водородные связи, влияют на константы скорости и равновесия ряда сопря-

* Следует заметить, что многие опубликованные значения $k^\circ$ относятся к двухэлектронным переходам, например $Cd/Cd^{2+}$. Следовательно, они не являются характеристическими константами процессов одноэлектронного перехода, определенными в разд. 2.2.2.

женных химических реакций, так как от них зависит сольватация промежуточных соединений и различных ассоциатов (ионные пары, комплексы с переносом заряда и т. д.) [100].

Химические свойства растворителя могут оказывать более непосредственное влияние на сопряженные реакции. Формально можно различить два типа воздействия. Во-первых, растворитель может быть донором или акцептором различных частиц. Так, при восстановлении ароматических углеводородов в водной среде вода служит донором протонов. Кислотный характер этого растворителя неизбежно оказывает преимущественное влияние на ход всех проводимых в нем процессов восстановления. Основный характер растворителя также может оказывать влияние. Так, окисление *N,N'*-дифенилбензидина (8) в ацетонитриле протекает в две последовательные одноэлектронные стадии (уравнение 2.104). Однако в диметилсульфоксиде, более основном растворителе, окисление протекает по механизму *ECE* вследствие депротонирования промежуточного катион-радикала (уравнение 2.105).



(8)

$$Ar(NHPh)_2 \xrightarrow[-e]{} Ar(NHPh)_2^{+\cdot} \xrightarrow[-e]{} Ar(NHPh)_2^{2+} \qquad (2.104)$$

$$\downarrow -H^+$$

$$Ar(NHPh)\dot{N}Ph \xrightarrow[-e]{} Ar(NHPh)\overset{+}{N}Ph \qquad (2.105)$$

Во-вторых, растворитель может влиять на кинетику реакций. Уже упоминалось (см. разд. 2.3), что *I,E*-кривые некоторых аминов $ArNH_2$, подвергающихся протонированию, изменяются

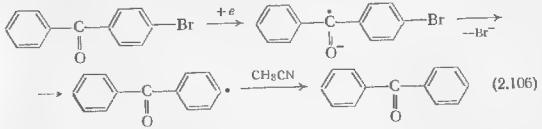
*Таблица 2.2 Влияние физических и химических свойств среды на электрохимические процессы*

| Электродные реакции | Гомогенные химические реакции |
|---|---|
| **Влияние физических свойств среды** | |
| Изменение строения двойного слоя и его влияния на $k^c$, $\alpha$ и потенциал $\varphi_2$<br>Изменение адсорбции ионов фонового электролита, электрохимически активных и неактивных веществ<br>Изменение степени сольватации и, следовательно, $E^\circ$ и $k^c$<br>Изменение ширины электроактивной области | Изменение степени сольватации, образование ионных пар, комплексов с переносом заряда, водородных связей и т. п., приводящее вследствие изменения $\varepsilon$, $\mu$ и т. д. к изменению констант равновесия и скорости |
| **Влияние химических свойств среды** | |
| Участие компонентов среды в химической реакции с адсорбированными частицами | Участие молекул растворителя в обмене частиц ($H^+$, $-OH$, атомов и т. п.) и химических реакциях |



в зависимости от того, благоприятствует ли среда быстрому или медленному депротонированию. Следует отметить, что в любой среде электролиз при контролируемом потенциале электрода с большой поверхностью приводит к одинаковому результату, т. е. к окислению свободного $ArNH_2$ до $ArNH_2^{+\cdot}$. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила скорость депротонирования $ArNH_3^+$ до $ArNH_2$ определяет общую скорость процесса.

Растворитель может также обмениваться нейтральными атомами с промежуточными продуктами, образующимися в электрохимическом процессе. Рассмотрим в качестве примера восстановление *n*-бромбензофенона в ацетонитриле, приводящее к бензофенону (уравнение 2.106) [94]. Его образование можно объяснить, лишь постулировав отщепление водорода от растворителя нейтральным радикалом.



(2.106)

Одна из функциональных групп растворителя может вовлекать его в сопряженную химическую реакцию. Так, положительная частица, образованная электрохимическим путем, атакует нуклеофильную CN-группу ацетонитрила (см. гл. 13). Отсюда следует, что при планировании электроорганического синтеза необходимо выбрать растворитель, который не будет реагировать с реакционноспособными промежуточными продуктами, образовавшимися на электроде. Если указанная выше реакция нежелательна, то ацетонитрил не будет подходящим растворителем для проведения реакций с образованием катионов. Наконец, при использовании растворителя, содержащего остаточную воду, возможно разложение частиц, образующихся на электроде, особенно в тех случаях, когда концентрация исходного вещества мала (например, $10^{-3}$ моль/л), что является обычным в электроаналитических исследованиях.

Влияние, которое среда может оказывать на электрохимический процесс, суммировано в табл. 2.2. Только оценив это влияние, химик сможет выбрать наиболее оптимальные условия для проведения данного синтеза.

**Библиографический список**

1. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970
2. M. Szwarc, in *Progress in Physical Organic Chemistry* (A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, ed.), Vol. 6, Wiley Interscience, New York, 1968, p. 323

3. (а) J.-P. Billon, Ann Chim., 7, 196 (1962), (b) G Cauquis, A Deronzer, J.-L. Lepage, and D Serve, Bull. Soc. Chim Fr., 295. 303 (1977)
4. См сс. [1], p. 902
5. См сс. [1], p 905
6. См сс [1], p. 876
7. См., например G Briere, G Cauquis, B Rose, and D Serve, J Chim. Phys., 4928 (1968)
8. См сс [7], а также. G. Cauquis and D Serve, J. Electroanal Chem., 27, App 3 (1970).
9. Левич В Г *Физико-химическая гидродинамика* 2-е изд., доп и перераб. М.: Физматгиз, 1959. 699 с
10. См. сс. [9], с. 70—82
11. См сс. [9], с. 75—77
12. См сс. [1], с. 1055
13. (а) Делахей П. *Двойной слой и кинетика электродных процессов* Пер с англ. М.: Мир, 1967. Гл. 7. С. 165—191, (б) Феттер К *Электрохимическая кинетика*: Пер. с нем. М.: Химия, 1967 856 с
14. См сс. [13а], гл 9
15. О влиянии среды на $k^0$ см., например: L. Gierst, E. Nicolas, and L Tytgat-Vandenberghen, Croat. Chim. Acta, 42, 117 (1970); and T Biegler, F. R. Gonzalez and R. Parsons, Coll Czech Chem Commun., 36, 414 (1971)
16. N. Tanaka and R. Tamamushi, Electrochim. Acta, 9, 963 (1964)
17. (а) A. C. Aten and G. J. Hoijtink, in *Advances in Polarography* (I S Longmuir, ed), Pergamon, Oxford, 1960, p 777, (б) M. E Peover, in *Electroanalytical Chemistry* (A J. Bard, ed), Vol 2, Dekker, New York, 1967, p 1
18. (а) H. H. Bauer, J Electroanal. Chem., 16, 419 (1968), (б) J P Brenet and K. Traore. *Transfer Coefficients in Electrochemical Kinetics*, Academic, London, 1971; (в) R Bonnaterre and G Cauquis, J Electroanal Chem., 35, 287 (1972)
19. См., например: J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., 19, 729 (1924), and T. Erdey Gruz and M Volmer, Z. Phys. Chem., 150A, 203 (1930)
20. См. ссылку 18а, p. 421
21. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 43, 679 (1965)
22. См. сс. [13б], гл. 3
23. См. сс. [13б], с 145 146
24. J. Jacq, B. Cavalier, and O. Bloch, Electrochim. Acta, 13, 1119 (1968)
25. J M. Fritsch, H. Weingarten. and J. D. Wilson, J Am Chem Soc., 92, 4038 (1970)
26. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York, 1969, p. 245
27. Хойтинк Г. *Электрохимия металлов в неводных растворах* М.. Мир, 1974 С 356—412
28. R Brdicka, V Hanus, and J. Koutecky, in *Progress in Polarography* (P Zuman and I M Kolthoff, eds), Vol 1, Wiley-Interscience, New York, 1962, p 145
29 R Brdicka, см сс [17а], p. 655
30 J Jacq, Electrochim Acta, 12, 1 (1967)
31. (а) См. сс. [30]; (б) R Bonnaterre and G. Cauquis, J Electroanal. Chem., 32, 199 (1971), (в) G Cauquis and D Lachenal, ibid., 46. 41 (1973)
32. См. сс. [30], с. 7
33 G. Cauquis, неопубликованные результаты
34. (а) См. сс. [30], с. 11; сс. [28], с 172; (б) см., например A. Rashid and R. Kalvoda, J Electroanal Chem., 28, 245 (1970); and A. Rashid, P. Straке, and R Kalvoda, ibid., 29, 282 (1971)
35. J. Jacq, ibid., 29, 149 (1971)
36. J. Ressard, G. Cauquis, and D. Serve, Tetrahedron Lett., 3103 (1970)
37. По димеризации см.: J Koutecky and V Hanus. Coll Czech, Chem Commun., 20, 124 (1955); Майрановский С. Г., Изв. АН СССР, ОХН № 12, 2140 (1961); R Bonnaterre and G Cauquis, J Electroanal Chem., 32, 199 (1971), and J Jacq. Rapport Institut Français du Petrole 18198 (1970), по реакции диспропорционирования см K Holub, J Electroanal Chem., 30, 71 (1971), and R Bonnaterre and G Cauquis, ibid., 31 App 15 (1971).
38 D W Mohilner, in *Electroanalytical Chemistry* (A J Bard, ed), Vol. 1, Dekker, New York, 1966, p 331
39 См сс. [1], с 623, сс. [38].
40 См сс [13а], гл 9
41 См сс. [13а], с. 213. 230.
42 См., например, сс. [38], с 241.
43 M M Baizer, J Electrochem Soc., 111, 215 (1964)
44 R Galli and F. Olivani, J. Electroanal. Chem., 25, 331 (1970)
45 См сс [38], с 241
46 R Parsons, J Electroanal. Chem., 21, 35 (1969).
47 См., например: H. W. Nürnberg and G Wolff, Ibid., 21, 99 (1969) и приведенные там ссылки.
48 См., например: R. R. Schroeder and I. Shain, J. Phys. Chem., 73, 197 (1969) и приведенные там ссылки.
49 (а) Краткий обзор см.: C. N. Reilley and W Stumm в сс. [28], p 81; (б) обстоятельный обзор см., например: A. N. Frumkin and B B Damaskin, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris and B E. Conway, eds.), Vol. 3, Butterworth, London, 1964, p 149.
50 См сс. [13а], с. 93
51 См сс. [13а]. гл. 5
52 G Lippmann, Ann. Chim. Phys., 5, 486 (1876); 12, 265 (1877), сс. [7], p 17
53. См. сс. [1], с. 688; сс. [13а], гл. 5.
54 См. сс. [38], с. 355
55 См. сс. [38], с. 357.
56 См сс. [13а], с. 127; B B Damaskin, Electrochim. Acta, 9, 231 (1964).
57 См сс. [38], с. 377.
58 C A. Barlow, Jr., and J. Ross Macdonald, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed.), Vol. 6, Wiley-Interscience, New York, 1967, p. 1.
59 Пейн Р. *Электрохимия металлов в неводных растворах* М.: Мир, 1974. С. 82—155
60 L Horner and D Degner, Tetrahedron Lett., 5889 (1968); R. N. Gourley, J Grimshaw, and P. G Millar, J Chem. Soc., Chem Commun., 1278 (1967)
61 См. сс. [1], с. 1309; J. M. West, *Electrodeposition and Corrosion Processes*, Van Nostrand, Princeton, N J., 1965
62 J O'M. Bockris and G. A. Razumney, *Fundamental Aspect of Electrocrystallization*, Plenum, New York, 1967, Chap. 11 and 12.
63 См. обобщающий обзор: R. Parson, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed), Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1961, p 1
64 P. Delahay and I. Trachtenberg, J. Am Chem Soc., 80, 2094 (1958).
65 T. Biegler and H. A Laitinen, J Electrochem Soc., 133, 852 (1966)
66 См. сс. [63], с 55.
67 См например: N. Tanaka, T. Takeuchi, and R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc Jpn., 37, 1435 (1964).
68 J Llopis, J Fernandez-Biarge, and M. Perez-Fernandez, Electrochim Acta, 1, 130 (1959); Y. F. Frei and J. R Miller, J. Phys Chem., 69, 3018 (1965).
69 B Kastening and L Holleck, J Electroanal. Chem., 27, 355 (1970)
70 Гейровский Я., Кута Я *Основы полярографии*: Пер. с чешск. М.: Мир, 1965 559 с.
71 R Brdicka, Z. Electrochem., 48, 278 (1942).
72 См., например: E. Laviron. Electrochim Acta, 16, 409 (1971) и приведенные там ссылки

73. См. сс [26], гл. 7; S. Gilman, in *Electroanalitical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Vol. 2, Dekker, New York, 1967, p. 111
74. W. Bold and M. Breiter, Electrochim. Acta, 5, 145 (1961)
75. S. D. James, J. Electrochem. Soc., 114, 1113 (1967)
76. См. сс. [26], с. 205
77. См. сс. [26], с. 206
78. P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum, New York, 1967, p. 1
79. Стрейтвизер Э. *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков*. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 435 с
80. См. сс. [78], гл. 3 и следующие главы
81. R. M. Hedges and F. A. Matsen, J. Chem. Phys., 28, 950 (1958)
82. G. J. Hoijtink, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 74, 1525 (1955)
83. См. сс. [79], с. 177
84. См. сс. [79], с. 185
85. G. J. Hoijtink, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 77, 555 (1958)
86. См. сс. [79], p. 184; R. W. Schmid and E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 37, 1453 (1954).
87. G. Cauquis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat, and J.-P. Ravet, J. Chem. Phys., 47, 4642 (1967)
88. См. сс. [78], P. Zuman, in *Progress in Physical Organic Chemistry Interscience*, New York, 1967, p. 161
89. J. E. Leffler and E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, 1963.
90. См. сс. [78], с. 72
91. J.-P. Billon, G. Cauquis, J. Raison, and Y. Thibaud, Bull. Soc. Chim. Fr., 199 (1967)
92. Общее изучение этой проблемы см.: H. Strehlow, in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* (J. J. Lagowski, ed.), Vol. 1, Academic, New York, 1966, p. 129.
93. См. сс. [21]: V. G. Levich, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed.), Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1966, p. 240.
94. Общее обсуждение влияния среды см.: J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 29, 87 (1971)
95. См. сс. [1], с. 296.
96. См. сс. [1], с. 470.
97. См. сс. [1], с. 623; сс. [59], с. 36
98. См. сс. [1], с. 3
99. См. R. Parsons в сс. [15].
100. См. сс. [176], с. 15
101. См., например: H. Lund and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., 65, 205 (1975).

## ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*О. Хаммерих, Б. Свенсмарк, В. Паркер*

### 3.1. Введение

Ко времени написания этой главы анализ механизмов электродных процессов органнческих веществ стал объектом пристального внимания. Обычно принимали, что для описания реакций генерированных на электроде интермедиатов, можно использовать два-три буквенных обозначения типа *EC*, *ECE* или *EEC*, где *E* — стадия переноса электрона на электроде, а *C* — гомогенная химическая реакция. Часто механизмы предлагали на основании вида циклических вольтамперограмм, а также исходя из факта совпадения экспериментальных кривых с кривыми, рассчитанными для простых моделей механизма. Повторное исследование ряда электродных процессов показало, что их природа несравненно сложнее, чем модели типа *EC*, положенные в основу теоретических построений. Причина этой сложности заключается в том, что первичный продукт, образовавшийся в результате первой гомогенной химической реакции, следующей за переносом заряда, не является конечным продуктом этой реакции, и стадия, на которой он образуется, часто не является скоростьопределяющей стадией. Таким образом интермедиаты, концентрации которых низки, часто вовлекаются в последующие реакции с переносом заряда и (или) в химические реакции прежде, чем возникнут устойчивые соединения. Эти реакции часто обратимы, и результирующие зависимости для скоростей реакций настолько сложны, что совершенно не соответствуют простым моделям, для которых могут быть получены теоретические зависимости.

Часто считают, что теоретические зависимости, полученные на основании какого-либо механизма, описывают именно этот механизм. Такой подход неправилен, поскольку в случае любого другого механизма, согласующегося с тем же кинетическим законом, получают идентичные теоретические кривые. К тому же теоретически построенные кривые для различных кинетических законов часто весьма сходны между собой. Если в выражение для скорости процесса включены два подгоночных параметра (две константы скорости или константа скорости и константа равновесия), то кривые могут быть изменены почти произвольно. Наконец, серьезная проблема возникает в том случае, когда пытаются получить теоретические зависимости для сложных механизмов; например, для проведения расчетов необходимо сделать предположения относительной значимости некоторых стадий, и обычно можно получить зависимости только для предельных случаев.

Учитывая эти замечания, мы обязаны оговорить, что принятые механизмы, относящиеся ко многим используемым нами примерам, могут претерпеть изменения при более тщательном анализе с использованием другой техники и иных постулатов. Однако критическое обсуждение различных механизмов выходит за пределы данной главы и приводимые примеры предназначены лишь для иллюстрации использования подхода.

С точки зрения авторов данной главы наиболее надежная методика анализа механизма электродной реакции состоит в том, чтобы использовать при изучении реакций возможно большее число переменных, таких как температура, концентрация, обычные электрохимические параметры; важную роль играет также применение изотопов. Механизмы, выведенные на основе

ными, что и механизмы, предложенные на основании тщательных исследований кинетики гомогенных реакций.

## 3.2. Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия

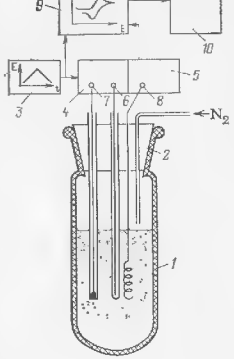
### 3.2.1. Введение

Вольтамперометрия в неперемешиваемом растворе, в котором преобладающим видом массопереноса оказывается диффузия, является одним из наиболее полезных и доступных методов исследования электродных процессов с участием органических соединений. Наиболее значительный вклад в теоретическую разработку этого типа вольтамперометрии был сделан Никольсоном и Шейном [1] в 1964 г. В последующие годы было проведено большое число расчетов теоретически ожидаемого отклика электрода в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (ЛВА) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Наиболее ценными являются работы Никольсона и сотр. [2—6] и группы Савеана [7—15]. Развитие Фельдбергом [16] метода численного моделирования в конце шестидесятых годов дало новый мощный импульс, который привел к значительному уменьшению сложности математических расчетов и существенному упрощению подхода к решению проблем. Внимание исследователей в основном было направлено на расчеты отклика электрода в экспериментальном плане. Вследствие этого как ЛВА, так и ЦВА до недавнего времени оставались в основном качественными методами. Попытки Паркера и сотр. [17—25] были направлены на то, чтобы превратить эти методы в количественные методы исследования кинетики электродных процессов.

### 3.2.2. Обсуждение эксперимента

Основной переменной в методах ЛВА и ЦВА является скорость развертки потенциала $v$. Ширина кинетического окна (интервала значений констант скорости) как для гетерогенных реакций с переносом заряда, так и для последующих гомогенных реакций ограничена практически доступным диапазоном величины $v$. Последний определяется рядом факторов. Наиболее важные из них — это конструкция ячейки, качество потенциостата, требуемая точность и неопределенность в отклике, обусловленная некомпенсированным сопротивлением раствора ($R_н$). Первые два фактора будут рассмотрены лишь кратко. Конструкция ячейки особенно важна при крайних значениях $v$. При низких значениях $v$ необходимо принять меры для защиты электрода от нежелательного влияния конвекции; при высоких $v$ из-за возрастания роли сопротивления раствора важное значение приобретает взаимное расположение трех электродов. Качество потенциостата, обычно характеризуемое крутизной фронта, особенно важно при высоких $v$. Два других фактора фактически неразделимы. Для точных измерений необходимо учитывать $R_н$. Требуемая точность, учет сопротивления раствора и их взаимосвязь подробно будут рассмотрены ниже.






вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и циклической вольтамперометрии

*1* — ячейка; *2* — пробка из фторопласта, *3* — функциональный генератор, *4* — потенциостат; *5* — преобразователь ток — напряжение *6* — рабочий электрод *7* — электрод сравнения, *8* — вспомогательный электрод, *9* — двухкоординатный самописец или осциллограф; *10* — компьютер

**Типичная экспериментальная установка.** Схема установки для получения циклических вольтамперограмм или же вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала показана на рис. 3.1. Ячейка проста и удобна и представляет собой трубку вместимостью 30 мл со шлифом 19/26. Для крепления электродов служит пробка из тефлона; в ней имеются отверстия для трех электродов, а также для трубки, через которую вводят азот. Желательно фиксировать расположение электродов для того, чтобы избежать изменения $R_н$ после удаления электрода. Эта ячейка без какого-либо дальнейшего усовершенствования пригодна для измерений в диапазоне $v$, равном $\approx 0{,}1$—300 В/с. При использовании ячейки с одним отделением следует иметь в виду, что прохождение тока во время эксперимента не должно вызывать значительного изменения состава раствора. Ячейка с одним отделением обычно пригодна для рабочих электродов с поверхностью $\approx 1$ мм$^2$. В качестве электродов сравнения обычно применяют выпускаемые промышленностью водные каломельные электроды, но их использование осложняется тем, что пространство электрода сравнения должно быть отделено от исследуемого раствора другим раствором, содержащим электролит. Несравненно удобнее использовать электрод сравнения со стеклянной пористой перегородкой, описанный в работе [26]. Обсуждение проблемы и ссылки на работы, описывающие аппаратурное оформление вольтамперометрии, можно найти в монографии [27]. Существенными частями установки являются потенциостат, генератор треугольных импульсов и регистрирующее устройство. В более новых установках регистрирующим устройством может быть цифровой осциллограф или же компьютер, подсоединенный через переходное устройство. В лаборатории одного из авторов этой главы использована установка,

ров [28].

Вольтамперограммы промежуточных продуктов часто можно наблюдать лишь в том случае, когда из используемых растворов полностью удалены реакционноспособные примеси. Для достижения этой цели предложена аппаратура со сложными вакуумными линиями [29, 30], однако было показано, что их применение гораздо менее эффективно, чем проведение вольтамперометрических экспериментов над нейтральным $Al_2O_3$ [31]. Метод с использованием $Al_2O_3$ был впервые использован [32] для измерения обратимых потенциалов образования ароматических дикатионов. Позднее этот метод был применен [33, 34] для измерения обратимых потенциалов восстановления анион-радикалов. Согласно этому методу, в вольтамперометрическую ячейку такого типа (см., например, рис. 3.1) добавляют активный нейтральный $Al_2O_3$ и энергично перемешивают перед измерениями механической мешалкой или же током азота в течение нескольких минут. Этот метод очень эффективен для удаления кислых, основных, электрофильных и нуклеофильных примесей, обычно присутствующих в следовых количествах даже в наиболее тщательно очищенных системах растворитель — электролит.

**Точность измерения.** Обычно считают, что точность измерения пика потенциала электрода при записи на двухкоординатном самописце составляет $\approx \pm 5$ мВ *. Было показано, что измерение потенциала полупика $E_{п/2}$ дает значительное улучшение точности по сравнению с точностью, достигаемой при измерении потенциала пика $E_п$ [21]. При записи на двухкоординатном самописце с чувствительностью 20 мВ/см по оси потенциалов можно определить $E_{п/2}$ с точностью $\pm 1$ мВ. При использовании цифровых приборов точность увеличивается [21]. Важность точности измерений в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала можно оценить, рассмотрев ошибку в значениях $dE_п/d\lg v$, полученных по двум точкам, в зависимости от диапазона скорости развертки [24]. Если ошибка определения потенциала пика составляет $\pm 0{,}2$ мВ, а v изменяется вдвое, то ошибка определения наклона составляет лишь $\pm 1{,}3$ мВ на декаду (т. е. при десятикратном изменении аргумента). Если же можно изменять v в $10^2$ раз, то ошибка определения наклона становится равной ошибке определения $E_п$. Следовательно, даже при таких условиях точность определения $E_п$, равная $\pm 5$ мВ, не позволяет различать процессы с теоретическими наклонами 19,7 и 29,6 мВ на декаду. Используя запись по координатам X Y, можно изменить скорость развертки не более чем в 50 раз, примерно от 10 до 500 мВ/с [24]. В любом случае из-за влияния гетерогенного переноса заряда не рекомендуется использовать v выше 1 В/с, если заведомо неизвестно,

* Однако на практике эта точность не превышает $\pm 10$ мВ



велика [24].

**Некомпенсированное сопротивление.** Большое число исследований посвящено проблеме, связанной с измерениями на электродах в средах с высоким сопротивлением. Подробно эта проблема обсуждается Макдоналдом [26] и Бритцем [35]. В данном разделе этот вопрос будет рассмотрен применительно к методам ЛВА и ЦВА, причем основное внимание будет обращено на практические аспекты.

Проблема некомпенсированного сопротивления раствора $R_н$ в циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала впервые подробно была рассмотрена в работах [36, 37]. В работах [38–41], основанных на более ранней работе [42], эта проблема детально рассмотрена в связи с током заряжения двойного слоя и характеристиками потенциостата.

Потенциал электрода в ЛВА описывается уравнением (3.1).

$$E_{изм} = E_{нач} - vt + IR_н \qquad (3.1)$$

где $E_{изм}$ — измеренный потенциал; $E_{нач}$ — начальный потенциал; v — скорость развертки потенциала, $t$ — время от начала развертки; $I$ — мгновенный ток.

Из этого уравнения следует, что действительный электродный потенциал $E_{дейст}$ может быть определен только при таких условиях, когда последний член уравнения стремится к нулю. Таким образом, проблема сводится к исправлению $E_{изм}$ на величину $IR_н$. Обычно для этого используют цепь положительной обратной связи, подключенную ко входу потенциостата, которая добавляет часть напряжения с повторителя тока к напряжению задающего генератора. Если сопротивление обратной связи $R_{о.с}$ равно $R_н$, то происходит компенсация члена $IR_н$ в уравнении (3.1) и $E_{изм} = E_{дейст}$. Таким образом, проблема состоит в выборе $R_{о.с}$. Ее можно решить прямым измерением $R_н$ или другими методами [27, 35], однако учитывая сложность большинства вольтамперных измерений в электрохимии органических соединений, желателен более простой и удобный метод. Такой метод был описан Эвансом и сотр. [43]. Цепь обратной связи регулируется до тех пор, пока на выходе повторителя тока не появятся осцилляции, после этого слегка уменьшают коэффициент обратной связи. Этот метод очень эффективен, если v не выше 100 В/с и если не требуется точных значений потенциалов электрода. Более точные методы обсуждаются в следующем разделе.

**Количественные методы.** Методы ЦВА и ЛВА могут быть использованы для количественных кинетических измерений лишь в том случае, если будут преодолены затруднения, которые связаны с точностью измерений и неопределенностью, обусловленной $IR_н$ (см. выше).

Трудность, связанная с точностью измерения, была успешно преодолена. Использование первой производной кривой ток —

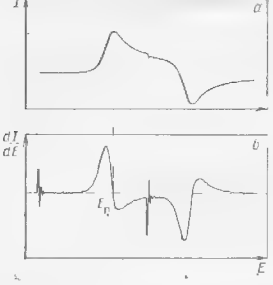


Рис. 3.2 Циклические вольтамперограммы
*1* — ток — потенциал (время), *2* — производная тока — потенциал (время)

потенциал позволяет при измерении потенциала пика достигнуть точности, приближающейся к ±0,1 мВ [19]. Дифференциальные циклические вольтамперограммы исследовались в 60-х годах Пероуном с сотр. [44 –46], но из-за ошибок аналогового дифференцирующего устройства метод не был рекомендован для измерений потенциалов электродов. Позднее было показано [47], что выпускаемый промышленностью селективный усилитель может служить в качестве великолепного аналогового дифференцирующего устройства [48]. Дальнейшее использование аналогового дифференцирования было описано в работах [19, 20]. Данный метод вольтамперометрии дает количественные результаты при изучении кинетики как гетерогенных [19], так и гомогенных [20] процессов. В дальнейшем метод был развит [24] для анализа механизма процессов с помощью ЛВА. Типичная вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала и соответствующая первая производная, полученная с помощью аналогового дифференцирования, представлены на рис. 3.2. Высокая точность определяется тем, что потенциал пика измеряется в точке, в которой круто падающая первая производная пересекает нулевую линию.

Отмечено [18], что экспериментально определенные, а также теоретически рассчитанные значения $R_и$ недостаточно точны для определения члена $IR_п$ в уравнении (3.1), поэтому он является лимитирующим фактором точности измерения потенциала электрода [18]. Описаны два линейных соотношения, позволяющие устранить влияние $IR_п$, если точное значение $R_п$ неизвестно. В методе циклической вольтамперометрии измеренная разность потенциалов пиков $\Delta E_{п(взм)}$ линейно связана как с током пика, так и с сопротивлением обратной связи $R_{о.с}$, если последняя величина достаточно близка к $R_п$; в этом случае ошибка в значении $\Delta E_п$ не превышает ≈40 мВ [18]. Так как $\Delta E_п = \Delta E_{п(дейст)}$ только тогда, когда $R_и = 0$, то корреляции разрабатывались с целью нахождения $R^{\circ}_{о.с}$ (сопротивления обратной связи при $R_и = 0$). Этот прием может использоваться как в ЛВА, так и в ЦВА. Ниже описаны стадии, необходимые для определения $\Delta E_{п(дейст)}$ при исследованиях кинетики гетерогенных процессов.

1. Для каждой $j$-той концентрации субстрата измеряют $\Delta E_п$ и $I_{п(полн)}$ (полный ток пика) в зависимости от $R_{о.с}$.



2. Для каждого $i$-того значения $R_{о.с}$ строят корреляцию $\Delta E_{п(i)}$ с $I_{п(полн)}$ дающую наклон $d(\Delta E_{п(i)})/d(I_{п(полн)})$, и отрезок $(\Delta E_{п(i)})_{R_{о.с}=R^{\circ}_{о.с}}$, отсекаемый на оси ординат.

3. Далее находят зависимость отрезков от наклонов для каждого $i$-того значения. Отрезок, получающийся при такой корреляции, равен $\Delta E_{п(дейст)}$; непосредственно из этой величины можно вычислить константу скорости гетерогенного процесса $k^{\circ}$.

4. Значение $R^{\circ}_{о.с}$ далее можно определить из зависимости $R_{о.с}$ от наклона для каждого $i$-того значения.

5. Для каждой $j$-той концентрации корреляция $I_{п(полн)} = f(R_{о.с})$ дает уравнение, из которого можно получить ток $I_{п(полн)}$ при $R^{\circ}_{о.с}$, необходимый для нормирования (см. ниже).

6. Для каждой $j$-той концентрации разность $\Delta E_п$ нормируют делением на нормированный ток пика $I_{п(норм)}$, определенный в соответствии с пунктом 5, как $I_{п(полн)}/(I_{п(полн)})_{R_{о.с}=R^{\circ}_{о.с}}$.

7. Корреляция $\Delta E_{п(j)}/I_{п(норм)}$ как функция $R_{о.с}$ дает наклон $d(\Delta E_{п(j)}/I_{п(норм)})/d(R_{о.с})$ и отрезок $(\Delta E_{п(j)}/I_{п(норм)})_{R_{о.с}=0}$.

8. Корреляция отрезков с наклонами для каждой $j$-той концентрации дает отрезок, равный $\Delta E_{п(дейст)}$, который можно использовать для расчета $k^{\circ}$.

Описанная выше методика была проверена на согласованность при определении $k^{\circ}$ восстановления бензонитрила в диметилформамиде в широком диапазоне v (10 -1000 В/с); стандартное отклонение константы скорости было меньше ±10 % [19].

Следует отметить, что описанный выше метод устранения влияния $R_и$ полностью эмпирический и что он не связан ни с какими несовершенствами потенциостата. Тот факт, что он основывается на двух различных корреляциях, дающих согласующиеся результаты, и был опробован в многочисленных опытах [19], говорит о его ценности. Ни один из опубликованных методов не позволяет провести такие точные измерения, как вышеизложенный [18, 19].

### 3.2.3. Реакции с переносом заряда

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала (ЛВА) и особенно циклическая вольтамперометрия (ЦВА) представляют собой удобные методы исследования реакций с переносом заряда. В этом разделе рассмотрены соотношения между током и потенциалом для тех случаев, когда продукт электродной реакции устойчив в растворе, т. е. когда отсутствуют гомогенные сопряженные химические реакции. Реакции с переносом заряда удобно классифицировать как необратимые, квазиобратимые или необратимые в зависимости от отношения

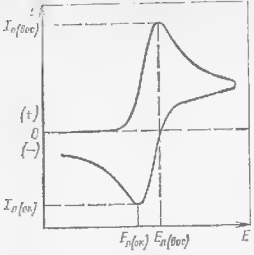



Рис. 3.3. Циклическая вольтамперограмма нернстовской системы

константы скорости реакции (3.2) к $v$.

$$A \pm e \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}} B \qquad (3.2)$$

При нернстовском переносе заряда ток контролируется только потенциалом и скоростью диффузии, а поверхностные концентрации веществ $A$ и $B$ при всех потенциалах подчиняются уравнению Нернста. При квазиобратимом переносе заряда ток контролируется как скоростью диффузии, так и скоростью переноса электрона. Принадлежность процесса к одной из этих классификаций зависит от $v$: процесс, являющийся нернстовским при низких значениях $v$, может стать квазиобратимым при высоких значениях $v$. При необратимом переносе заряда вещество $B$ электрохимически неактивно в диапазоне потенциалов, в котором проводятся измерения. Как и в предыдущем случае, граница между квазиобратимыми и необратимыми реакциями изменяется для данной реакции с изменением $v$.

**Нернстовский перенос заряда.** В отличие от плавных кривых, наблюдающихся в полярографии или в вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде, для вольтамперограмм ЛВА характерно наличие пика. Разница в форме кривых является следствием способа массопереноса. Конвективный массоперенос в полярографии или же в случае вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде происходит при постоянном источнике вещества $A$ в виде раствора с концентрацией, равной объемной концентрации; в этом случае при постоянной скорости массопереноса ток зависит только от потенциала. Если же массоперенос осуществляется только в результате диффузии, градиент концентрации вещества $A$ вблизи электрода зависит не только от потенциала, но и от времени, и мгновенный ток пропорционален $v^{1/2}$. При потенциалах, более низких, чем полярографический потенциал полуволны, ток очень близок к предсказанному уравнением Нернста, тогда как при более высоких потенциалах он определяется диффузией. В промежуточной области смешанного контроля пик наблюдается при потенциале $E_{1/2} - 1{,}109[RT/(nF)]$. Таким образом, в случае линейной развертки потенциала ток является функцией как потенциала, так и скорости развертки. Пик обратной развертки в ЦВА имеет ту же форму, что и при прямой развертке, т. е. форму волны ЛВА.

Циклическая вольтамперограмма для нернстовского переноса заряда представлена на рис. 3.3. Если система ведет себя



идеально, то ее отклик удовлетворяет следующим требованиям.

1. Разность потенциалов пиков ($\Delta E_п = E_{п(ок)} - E_{п(вос)}$) равна $2 \cdot 1{,}109[RT/(nF)]$ или 57,0 мВ при $n = 1$ и 298 К и не зависит от $v$.

2. Отношение токов $I_{п(ок)}/I_{п(вос)} = 1$ и не зависит от $v$.

3. Ток пика (наиболее удобно измерение при прямой развертке) растет линейно с ростом $v^{1/2}$.

4. Ширина пика ($E_ш = E_{п/2} - E_п$, где $E_{п/2}$ — потенциал, при котором $i = I_{п/2}/2$), равна $2 \cdot 1{,}109 \cdot [RT/(nF)]$.

Для ЛВА справедливы последние два критерия.

Определение отношения токов пиков затруднено, поскольку совершенно неочевидно, каким образом должна быть проведена линия отсчета при обратной развертке. По-видимому, наиболее надежным является графический метод, описанный Никольсоном [49].

**Квазнобратимый перенос заряда.** Критерии, которым отвечают нернстовские вольтамперограммы, непригодны для квазиобратимых систем. Разность потенциалов пиков и ширина пиков зависят от $v$, но токи пиков не изменяются линейно с изменением $v^{1/2}$. Отношение токов пиков равно единице только в особых случаях, поскольку ток контролируется также кинетическими параметрами реакции (3.2).

Уравнения, одновременно отражающие кинетику реакций и диффузию реагентов, нельзя решить аналитически; для математического описания вольтамперограмм необходимо использовать численные методы. Опубликованы расчеты для волн ЛВА [7, 50]. Расчеты Никольсона [2] обосновали использование ЦВА как метода исследования кинетики гетерогенного переноса заряда. Наиболее важной экспериментально наблюдаемой величиной является потенциал пика, который зависит от константы скорости $k^\circ$, равной $k_{пр}$ или $k_{обр}$ при обратимом потенциале $E'$, а также от коэффициента переноса $\alpha$. Общепринято описывать отклик системы в виде нормированных констант скорости, определяемых уравнениями (3.3) и (3.4) для ЛВА и ЦВА соответственно.

$$\lambda = k^\circ [D_A nF/(RT)]^{-1/2} v^{-1/2} \qquad (3.3)$$

где $D_A$ - коэффициент диффузии вещества A

$$\psi = \gamma^\alpha k^\circ [\pi D_A nF/(RT)]^{1/2} v^{-1/2} \qquad (3.4)$$

При использовании ЛВА и ЦВА для исследования кинетики обычно строят рабочие кривые: в случае ЛВА $E_п = f(\lambda)$, в случае ЦВА $E_п = f(\psi)$. Позднее были выведены линейные уравнения, дающие корреляцию $E_п$ [24] или $\Delta E_п$ [25] с соответствующими константами скорости (уравнения 3.5 и 3.6).

$$E_п - F'_п = (\ln 10)[RT/(nF)](2^{-1} - 2^{-3} + 2^{-5})\lambda^{-1} \qquad (3.5)$$

$$\Delta E_п - \Delta E'_п = (\ln 10)[RT/(nF)](2^{-1} - 2^{-3} + 2^{-5})\psi^{-1} \qquad (3.6)$$

Уравнения (3.5) и (3.6) справедливы при следующих условиях. $E_п - E'_п \leqslant 20$ мВ, а $\Delta E_п - \Delta E'_п \leqslant 40$ мВ соответственно, $\alpha = 0{,}5$ [для уравнения (3.6), так как в уравнение (3.5) $\alpha$ не входит].

Для процессов, которые не укладываются в пределы справедливости уравнений (3.5) и (3.6), прямое сравнение теоретических расчетов и экспериментальных откликов представляет собой наиболее надежный метод анализа. Это сравнение лучше проводить, используя данные всей вольтамперометрической кривой (см. след. разд.)

**Необратимый перенос заряда.** При данном значении v, если $k_{пр}$ (см. уравнение 3.2) уменьшается, вид квазиобратимых волн изменяется до достижения предельной формы. Эта предельная форма — необратимая волна ЛВА — характеризуется шириной пика, равной 96,2 мВ при 298 К, для одноэлектронного переноса, а $E_п$ изменяется на величину $RT/(nF)$ при изменении v на порядок. При достижении предельной формы $k_{обр}$ пренебрежимо мала при потенциалах протекания прямого процесса.

### 3.2.4. Сопряженные химические реакции

Методы ЛВА и ЦВА используют для исследования механизмов реакций интермедиатов, генерированных на электроде [1, 3—16, 20—22, 24]. На примере использования ЛВА и ЦВА для исследования сопряженных реакций удобно классифицировать эти процессы в соответствии с природой их отклика. В случае чисто кинетического контроля перенос заряда описывается нернстовскими соотношениями, а стационарное состояние устанавливается благодаря взаимной компенсации химической реакции интермедиата и процесса диффузии [7]. Для процессов другого типа скорость химической реакции такова, что на форму вольтамперограммы влияет v, но перенос заряда все еще нернстовский. В этом случае методом ЦВА можно наблюдать существование интермедиата при достаточно больших v. К процессам третьего типа относятся процессы, у которых скорость гомогенной реакции близка к скорости в первых двух случаях, а перенос заряда квазнобратим.

**Чисто кинетический контроль.** В этом случае форма волн ЛВА не зависит от v, а интермедиат, образующийся в ходе первичной реакции, нельзя наблюдать с помощью ЦВА. Эффективным методом изучения кинетики подобных процессов служит метод ЛВА. Был проведен весьма тщательный теоретический анализ отклика в методе ЛВА в случае различных механизмов реакций [1, 3—16]. Однако каждый механизм рассматривался отдельно и поэтому изначальная сущность отклика не является очевидной из результатов расчетов. Ряд последующих работ [24, 51—53] был посвящен представлению теоретических результатов в виде, полезном для химиков, использующих ЛВА для исследования новых процессов. Установлено, что отклик системы в методе ЛВА связан с порядками реакций веществ, участвующих в этих процессах [52].

При исследовании гомогенных химических реакций, следующих за реакцией переноса заряда (см. уравнение (3.2), используют три соотношения, которые связывают изменения $E_п$ с изменениями v, концентрации субстрата $c_A$ и концентрации добавленного реагента $c_X$. Для того чтобы теоретически определить отклик системы для любого механизма, необходимо вывести уравнение скорости реакции для этого механизма (уравнение 3.7).

$$v = k_{наб} c_A^a c_B^b c_X^x c_I^i, \qquad (3.7)$$

где $c_A$, $c_B$, $c_X$ — концентрации субстрата, продукта реакции и добавленного реагента соответственно; $c_I$ — концентрация вещества (протоны или пероксид-ионы), образовавшегося в результате реакции и принимающего участие в дальнейших превращениях; a, b, x, i — порядки соответствующих реакций.

Наблюдаемые методом ЛВА характеристики можно рассчитать из уравнений (3.8)—(3.10). Справедливость этих уравнений была показана путем сравнения с теоретическими данными для различных механизмов [52]. Было также показано [52], что к более сложным механизмам, для которых теоретические расчеты неосуществимы, можно подходить с позиций порядка реакций. Введение уравнений (3.8)—(3.10) не только устраняет необходимость теоретических расчетов отклика системы для новых механизмов, но и переводит теоретические результаты на язык, хорошо понятный химикам, желающим использовать этот метод.

$$\frac{dE_п}{d\lg v} = \frac{1}{b+1}(\ln 10)\frac{RT}{nF} \qquad (3.8)$$

$$\frac{dE_п}{d\lg c_A} = \frac{a+b+x+i-1}{b+1}(\ln 10)\frac{RT}{nF} \qquad (3.9)$$

$$\frac{dE_п}{d\lg c_X} = \frac{x}{b+1}(\ln 10)\frac{RT}{nF} \qquad (3.10)$$

**Кинетический контроль при влиянии скорости развертки.** Для процессов такого типа характерна нелинейная зависимость $E_п$ от $\lg v$, т. е. во-первых, неприменимость соотношения ЛВА (см. уравнение 3.8); кроме того, отношение пиков токов ЦВА меньше единицы, но может быть измерено. В отдельных случаях анализ механизма процесса такого типа облегчается тем, что процесс подпадает под эту категорию при высоких значениях v, а при низких v для него характерен чисто кинетический контроль. Однако обычно этот случай не реализуется, и для анализа процесса приходится использовать только один из двух методов.

Обычно при исследовании сопряженных химических реакций методом ЦВА сравнивают отношения экспериментальных пиков тока с теоретическими, рассчитанными для предполагаемого механизма реакции [3]. Из-за трудности определения нулевой ли-

нии обратной развертки ЦВА является почти исключительно качественным кинетическим методом. Более того, утверждение о соответствии экспериментальных данных теоретическим рабочим кривым часто носит весьма субъективный характер.

Развитие дифференциальной циклической вольтамперометрии (ДЦВА) как количественного метода исследования гомогенных химических реакций, сопряженных с реакцией переноса заряда [20], резко изменило положение в этой области. Были найдены линейные соотношения между $\ln R_I$ и $\ln v^{1}$, наклон соответствующих прямых ($m$) служит характеристикой механизма электродного процесса (уравнение 3.11).

$$\ln R_I = m(\ln v^{1}) + \text{const} \qquad (3.11)$$

В этом уравнении $R_I$ представляет собой отношение высот пиков первой производной при обратной и прямой развертках ЦВА. Величина $m$ зависит не только от механизма процесса, но и от разности потенциала переключения $E_{\text{пер}}$ и обратимого потенциала $E'$ значения $m$ для некоторых обычных механизмов электродных реакций (при $E_{\text{пер}} - E_{\text{обратим}} = 300$ мВ) были рассчитаны из теоретических данных [53] (см. табл. 3.1). В общем случае линейные зависимости в уравнении (3.11) наблюдаются в диапазоне $R_I \approx 0{,}25 \quad \approx 0{,}75$. Выведено [54] уравнение (3.12) для вычисления константы скорости реакций из величины $w_{1/2}$ (скорость развертки потенциала при $R_I = 0{,}500$. В этом уравнении для реакции первого порядка $x = 0$, а для реакции второго порядка (по интермедиату, генерированному на электроде) $x = -1$.

$$k = (\text{const})\, v_{1/2} c_A^{x} \qquad (3.12)$$

Для отработки метода было детально изучено протонирование анион-радикала антрацена в присутствии фенола в тех

*Таблица 3.1. Наклоны кривых в методах ДЦВА и ЛВА для различных механизмов электродных реакций*

| Механизмы | Условное обозначение [а] | $m$ [б] | $dE_{n}/d(\lg v)$ в | $dE_{n}/d(\lg c_0)$ в |
|---|---|---|---|---|
| *ECE* (разновидность) [г] | $eC_Xe_r$ | −0,351 | 29,6 | 0 |
| *EEC* (диспр.) | $ee_rC_X$ | −0,237 | 19,7 | 0 |
| *EC* (дим.) | $e/eC/C$ | −0,307 | 19,7 | 19,7 |
| *EC* (радикал — субстрат) | $eC/C_c$ | −0,372 | 29,6 | 29,6 |
| *ECE* (радикал — субстрат) | $ec/c_cE_r$ | −0,319 | 19,7 | 39,4 |

[а] $e$ — перенос заряда на электроде, $e_r$ — гомогенный перенос электрона с регенерацией субстрата, $/e$ перенос электрона до димеризации, $c$ — гомогенная химическая реакция первого или псевдопервого порядка $C_X$ — гомогенная химическая реакция псевдопервого порядка с реагентом X, $c/c$ — димеризация интермедиата (реакция второго порядка), $C/C_c$ реакция интермедиата с субстратом, символом написанным с заглавной буквы, обозначена скоростьопределяющая стадия.

[б] Корреляция в соответствии с уравнением (3.11) $E_{\text{пер}} - E' = 30^{0}$ мВ (при 298 К).

[в] При 298 К, в мВ на декаду.

[г] В работе [7] этот механизм называют механизмом *DISP*1.

условиях, когда реакция протекает по механизму *ECE* [20]. Почти каждая возможная переменная, например v, концентрация субстрата, концентрация фенола, потенциал переключения и $R_{\text{о. с.}}$ изменялась в широком диапазоне. На основании этих исследований были сделаны следующие выводы: константы скорости могут быть определены с точностью около 5 %; нет необходимости точно компенсировать $R_u$ и знать точное значение $E_{\text{пер}} - E'$ (для последней достаточна точность измерения в несколько милливольт).

Этот метод [20] и соотношения, полученные для анализа механизма электродной реакции [53, 54], несомненно окажутся весьма ценными для дальнейшего исследования электродных реакций органических соединений.

**Смешанный гетерогенный и гомогенный кинетический контроль.** Предельные значения констант скорости гетерогенных и гомогенных реакций скоростей по отношению к v были определены расчетным путем [7]. Соотношения для систем нернстовского типа, обсуждавшиеся в двух предыдущих разделах, не имеют силы для обсуждаемых процессов. По-видимому, наилучшим методом является непосредственное сравнение теоретических вольтамперограмм, рассчитанных для соответствующих скоростей гетерогенных и гомогенных процессов, с экспериментальными вольтамперограммами. Вольтамперометрия с нормированной разверткой потенциала (НВА) [22] представляет собой наиболее точный и удобный метод для проведения подобного сравнения (см. след. разд.).

### 3.2.5. Детальный анализ методов вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала

Недостаток применения методов ЛВА и ЦВА заключается в том, что при анализе результатов из всех получающихся данных используются только потенциалы и токи пика. Кроме того, для сравнения модели с экспериментальными данными необходимо заранее сделать предположение о кинетике процесса [26]. Это не относится к методу ЛВА, так как при использовании соотношений (3.8)—(3.10) порядок реакции и, следовательно, закон скорости реакции можно определить непосредственно из экспериментальных данных. Однако в обычных методах ЛВА и ЦВА используется только небольшая часть полученных данных.

Ниже будут рассмотрены три метода (перечислены в порядке убывания математической сложности, а не их полезности): 1) полуинтегральный электрохимический анализ (ПА) [55—59] и эквивалентный ему метод вольтамперометрии со сверткой потенциала (ВАС); 2) вольтамперометрия с нормированной разверткой потенциала (НВА) [22, 23] — более современный метод, позволяющий прямое сравнение экспериментальных и теоретических данных вдоль всей волны; 3) линейный

*Таблица 3.2. Наклоны кривых (в мВ) в методах ЛА, ЛВА и ВАС для различных механизмов электродных реакций*

| Механизм | Метод ЛА [а] | Метод ЛВА [б] | Метод ВАС |
|---|---|---|---|
| *EC* | 68,9 | 29,6 | 59,2 |
| *ECE* (разновидность) | 68,9 | 29,6 | 59,2 |
| *EC* (дим.) | 53,2 | 19,7 | 39,4 |
| *EEC* | 35,1 | 14,8 | 29,6 |

[а] $dE/d\,(lI_п)$. [б] $dE_п/d\lg v$.

анализ (ЛА) зависимости ток — потенциал, использующий почти линейную часть вольтамперограмм; этот метод может применяться без специальных приемов обработки данных [21].

**Полуинтегральный электрохимический анализ (ПА) и вольтамперометрия со сверткой потенциала (ВАС).** Математический аппарат, используемый в этих методах, не будет рассматриваться в этой главе; будет дано только их качественное описание. Для этих методов характерна операция полуинтегрирования [55—59] или расчет интегралов свертки [40, 60—63] по данным вольтамперометрии (получаемым в цифровой форме); в результате трансформации вольтамперограммы ЛВА получаются в виде так называемой неополярограммы [56]. Далее может быть проведен логарифмический анализ неополярограммы почти так же, как в классической полярографии. Метод ПА использовали в основном в аналитике, метод ВАС — для исследования кинетики гетерогенных и гомогенных реакций. В табл. 3.2 приведены наклоны логарифмических зависимостей для различных электродных процессов, соответствующие наклоны вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала (ЛВА), а также наклоны, полученные из линейного анализа (ЛА) системы ток — потенциал. Следует добавить, что метод ВАС удобно применять для исследования кинетики гетерогенных реакций в тех случаях, когда $k^\circ \leqslant 0{,}1$ см/с.

**Вольтамперометрия с нормированной разверткой потенциала (НВА).** В этом методе нормирование тока во всех точках вдоль волны в методе ЛВА проводят делением его на ток пика. Далее шкалу потенциалов перестраивают относительно $I_п = 0{,}5$ ($I_п = I/I_п$). Трехмерный анализ (теоретические значения потенциала электрода откладывают по оси $X$, экспериментальные значения потенциала электрода — по оси $Y$, а $I_п$ — по оси $Z$) позволяет сравнивать экспериментальные данные с теоретическими путем проецирования кривых на плоскость $X — Y$. Если теоретические величины правильно описывают процесс, то наклон окажется равным 1,000, отрезок, отсекаемый на оси координат, равным 0,00 и коэффициент корреляции равным единице. Таким образом, этот метод позволяет использовать данные вдоль всей вольтамперограммы, и его можно применить при исследовании кинетики как гомогенных [22], так и гетерогенных [23] процессов. Преимущество этого метода по сравнению с методом ВАС заключается в том, что в данном случае должно выполняться лишь одно требование - наличие пика на вольтамперограмме ЛВА. Таким образом, в тех случаях, когда на неополярограмме отсутствует площадка предельного тока, что часто наблюдается при наложении процессов, метод ВАС применить нельзя, а НВА можно. Кроме того, метод НВА легче применять, чем ВАС, а информация, которая получается с помощью обоих методов, сопоставима

**Линейный анализ зависимости ток — потенциал (ЛА).** Цель обоих методов — ВАС и НВА — заключается в том, чтобы полнее использовать информацию, заложенную в вольтамперограмме. Любой из анализов трудно выполнять без цифровых данных и ЭВМ, поэтому химики обычно не могут применять эти методы для изучения электродных процессов из-за отсутствия информационно-поисковых систем. Линейный анализ может заполнить этот пробел. Анализ теоретических зависимостей ток — потенциал для нернстовских и чисто кинетических волн показал, что в интеграле $I_к$ от 0,50 до 0,75 [21] существует почти линейный отрезок [21]. ЛА предусматривает операции с наклонами $dE_п/dI_п$ в пределах измеренных данных с шагом $I_п$ 0,05. Первоначально использовали другие интервалы, однако изменение интервалов оказало ничтожно малое влияние на наклоны. Были определены наклоны как для нернстовских, так и для чисто кинетических волн; некоторые из этих результатов приведены в табл. 3.2. Точный линейный анализ может быть осуществлен в случае вольтамперограмм, записанных на двухкоординатных самописцах, если использована необходимая чувствительность по потенциалу. Метод дает ту же информацию, что и методы ВАС и НВА, но он несравненно удобнее. Его недостатком является ограниченный диапазон используемых потенциалов. Метод полезен при проверке природы волн, так как для анализа вольтамперограмм ЛВА требуется, чтобы волны были чисто кинетическими.

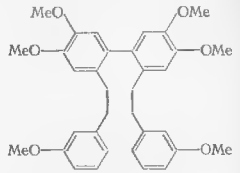
### 3.2.6. Применение вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и циклической вольтамперометрии

Примеры применения методов ЛВА и ЦВА для исследования реакций с переносом заряда и сопряженных химических реакций настолько многочисленны, что полный их обзор выходит за рамки этой главы. Выбор описываемых ниже примеров определялся стремлением авторов показать современное состояние искусства исследования кинетики гетерогенных и гомогенных реакций.

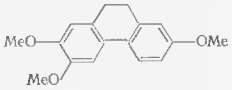
**Использование ЦВА для исследования процессов, зависящих от потенциала.** При анодном окислении несимметричного 3,3′,4 триметоксидифенилэтана (**1**) в ацетонитриле или же смеси

дихлорметана с трифторуксусной кислотой (4 : 1) образуются продукты (2) и (3), тогда как симметричный 1,2-бис(3,4-диметоксифенил)этан (4) в тех же условиях дает только соединение (5) [64].

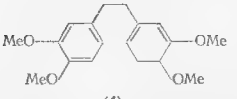
(1)



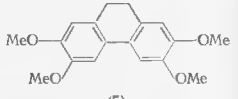

(2)




(3)



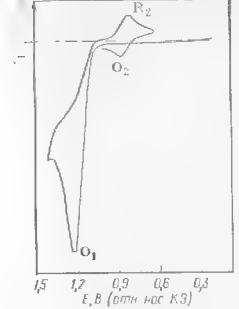

(4)




(5)

Циклическая вольтамперограмма окисления соединения (4) в ацетонитриле представлена на рис. 3.4. Пик окисления $O_1$ соответствует переносу трех электронов и образованию соединения (5) в виде катион-радикала $(5^{+\cdot})$. В результате реакции $(5^{+\cdot})(S^{+\cdot}) + e \rightleftharpoons$ (5) возникает обратимая редокс-пара $R_2/O_2$. Вольтамперограмма окисления соединения (1) в тех же условиях значительно сложнее (рис. 3.5, *а*). В этом случае наряду с первым пиком окисления $O_1$ появляется небольшой пик $O_2$, а после расширения области развертки — пик $O_3$; наблюдается не менее трех пиков восстановления. Опыты со ступенчатой разверткой потенциала (рис. 3.5, *б*) показали, что соотношение продуктов, соответствующих пикам $R_4$ и $R_5$, зависит от потенциала. Продукт, соответствующий пику $R_4$, превалирует при самых низких потенциалах, тогда как продукт, соответствующий пику $R_5$, был основным после превышения потенциала пика $O_3$. Имеющие данные, полученные с помощью ЦВА, позволили установить, что продукт (2) возникает в результате реакции сочетания катион-радикала соединения (1), тогда как соединение (3) представляет собой продукт внутримолекулярной циклизации дикатион-дирадикала соединения (1)





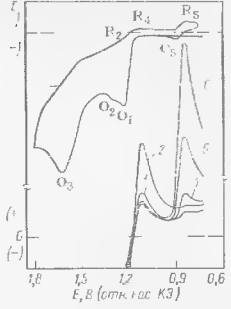




Рис 3 4 Циклическая вольтамперограмма окисления 1,2-бис(3,4-диметоксифенил)этана (4) в ацетонитриле, содержащем $NaClO_4$ (0,1 моль/л) [64]
Скорость развертки потенциала 86 мВ/с

Рис 3 5 Циклическая вольтамперограмма (*1*) и вольтамперограммы со ступенчатой разверткой потенциала (*2*—*6*) окисления 3,3′,4-триметоксидифенилэтана (1) при —28 °С в ацетонитриле, содержащем $NaClO_4$ (0,1 моль/л), при потенциалах выдержки (в В), равных +1,22 (*1*), +1,32 (*2*), +1,42 (*3*) и +1,52 (*4*) [64]
На вольтамперограммах со ступенчатой разверткой потенциала усиление тока в 10 раз больше, чем на циклических вольтамперограммах

**Применение метода ЛВА для выявления различий между реакцией димеризации радикалов и реакцией сочетания радикала и субстрата.** После возникновения ион-радикала (B) в результате нерастворского переноса заряда на соединение A образование димерных продуктов возможно по ряду механизмов. С точки зрения установления механизма реакции важно определить, происходит при этом димеризация радикалов (уравнение 3 13) или сочетание радикала с субстратом с последующим переносом электрона (уравнения 3.14, 3.15). В первом случае скорость реакции описывается уравнением (3.16), во втором — уравнениями (3.17) или (3.18) в зависимости от скоростьопределяющей стадии.

$$2B \xrightarrow{k_1} C{-}C \qquad (3.13)$$

$$B + A \xrightarrow{k_2} B{-}A \qquad (3.14)$$

$$B{-}A + B \xrightarrow{k_3} C{-}C + A \qquad (3.15)$$

$$v_1 = k_1 [B]^2 \qquad (3.16)$$

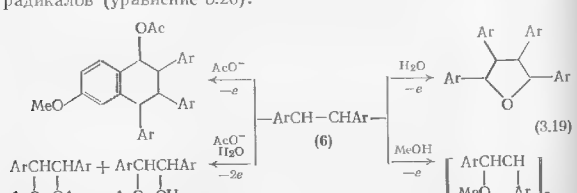
$$v_2 = k_2 [B][A] \qquad (3.17)$$

$$v_3 = k_{\text{набл}} [B]^2 [A] \qquad (3.18)$$

Возможности ЛВА при использовании подхода, основанного на порядках реакций [52], очевидны при применении уравнений (3.8) и (3.9) к выражениям (3.16) – (3.18). Из уравнения (3.8) вытекают следующие величины, характеризующие зависимость скорости реакции от скорости развертки потенциала: $(^1/_3)\cdot(\ln 10)RT/(nF)$, $(^1/_2)\cdot(\ln 10)RT/(nF)$ и $(^1/_3)\cdot(\ln 10)\cdot RT/(nF)$ для уравнений (3.16), (3.17) и (3.18) соответственно. Следующие из уравнения (3.9) характеристики зависимости скорости от концентрации субстрата, равны, соответственно $(^1/_3)\cdot(\ln 10)RT/(nF)$, $(^1/_2)\cdot(\ln 10)RT/(nF)$ и $(^2/_3)\cdot(\ln 10)\cdot RT/(nF)$. При 298 К для $n=1$ $(\ln 10)RT/(nF)=59{,}2$ мВ

При анодном сочетании 4,4′-диметоксистильбена в ацетонитриле состав образующихся продуктов зависит от условий протекания реакции [65—67] (схема 3.19).

На основании результатов, полученных при использовании вращающегося дискового электрода с кольцом [67] и спектроэлектрохимических исследований [66], полагали, что ключевой стадией основного пути реакции является димеризация катион-радикалов (уравнение 3.20).




(3.19)

$$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}n$$

$$2\,(6)^{+\cdot} \longrightarrow (\text{Димер})^{2+} \qquad (3.20)$$

Однако позднее с помощью метода ЛВА было показано, что основная стадия включает реакцию сочетания радикала и субстрата. Различить эти два механизма позволяет варьирование концентрации субстрата. Если скорость реакции описывается уравнением (3.16), то при 298 К следует ожидать, что $dE_{\text{п}}/d(\lg c_{\text{A}}) = 19{,}7$ мВ при десятикратном изменении $c_{\text{A}}$; если же справедливо уравнение (3.18), то $dE_{\text{п}}/d(\lg c_{\text{A}}) = 39{,}4$ мВ на декаду. В отсутствие и в присутствии метанола эти значения составляли соответственно $37{,}4 \pm 1{,}1$ и $36{,}5 \pm 0{,}3$ мВ на декаду. Линейный анализ показал, что $dL/dI_{\text{н}} = 53{,}6 \pm 0{,}3$ мВ, что соответствует чисто кинетической волне при наличии реакции второго порядка. Эти данные почти не оставляют сомнений в том, что в условиях вольтамперометрии первичным процессом является процесс сочетания катион-радикала диметоксистильбена с субстратом.



Из большого числа работ по установлению механизма электрохимической гидродимеризации активированных олефинов (см. гл. 20), особенно важны исследования, выполненные с помощью ЛВА. В противоположность общепринятому убеждению в том, что эти реакции включают сочетание первичных радикалов, исследования, проведенные с помощью ЛВА, убедительно показали, что при электрохимической гидродимеризации метилового эфира коричной кислоты в безводном ацетонитриле первой стадией является сочетание анион-радикала с субстратом [68]. В этом случае $dE_{\text{п}}/d(\lg c_{\text{A}}) = 36{,}8 \pm 2{,}3$ мВ. Согласно данным производной циклической вольтамперометрии, порядок реакции больше согласуется с уравнением (3.18), чем с уравнением (3.16).

**Использование ЛВА для выбора порядка реакции.** В соответствии с уравнением (3.8) реакция первого порядка по веществу В должна приводить к наклону $dE_{\text{п}}/d(\lg v) = {}^1/_2(\ln 10)RT/(nF)$, а реакция второго порядка по этому веществу — к $^1/_3(\ln 10)\cdot RT/(nF)$. Действительно, все обстоит очень просто, если точность измерений настолько высока, что наклоны, полученные в обычно доступном очень узком интервале v, действительно свидетельствуют о нернстовском поведении, без чего невозможны количественные измерения [24].

С помощью ЛВА было изучено восстановление 9-диазофлуорена (Fl—$N_2$). Предполагали [69], что этот процесс включает разложение анион-радикала до карбанион-радикала, являющееся реакцией первого порядка (уравнение 3.21). Однако позднее был предложен механизм, включающий димеризацию анион-радикалов [70] (уравнение 3.22).

$$(\text{Fl—N}_2)^{-\cdot} \longrightarrow \text{Fl}^{-\cdot} + \text{N}_2 \qquad (3.21)$$

$$2\,(\text{Fl—N}_2)^{-\cdot} \longrightarrow (\text{Fl—N}_2)_2^{2-} \qquad (3.22)$$

Последующие исследования методом ЛВА [71] показали, что $dE_{\text{п}}/d(\lg v) = 20{,}7 \pm 1{,}7$ мВ на декаду, а $dE_{\text{п}}/d(\lg c_{\text{A}}) = 19{,}2 \pm 1{,}4$ мВ на декаду (в ацетонитриле при 23 °С). Если скоростьопределяющей стадией является реакция (3.21), то наклоны должны быть равны соответственно 29,6 и 0 мВ на декаду, если реакция (3.22) то в обоих случаях наклоны должны быть равны 19,7 мВ на декаду. Таким образом, видно, что полученные данные согласуются только с механизмом, включающим реакцию (3.22)

**Применение вольтамперометрии со сверткой потенциала.** При катодной циклизации в ацетонитриле 1,3-дибензоилпропан превращается в соответствующий *цис*-диол [72]. Указывалось на возможность различных механизмов этого процесса, включая циклизацию анион-радикала или дианиона [72]. Для того, чтобы установить, по какому пути идет циклизация, необходимо использовать ЛВА как в буферных, так и в небуферных растворах. Последние измерения необходимы для выяснения роли ста-

ции протонирования в кинетике всей реакции. Однако было показано, что метод ВАС позволяет провести различие между возможными путями реакции, не прибегая к использованию буферных растворов [12]. Предположили, что сначала происходит диспропорционирование анион-радикала до дианиона (уравнение 3.23); скоростьопределяющей стадией является циклизация дианиона или последующее протонирование продукта циклизации (уравнение 3.24)

$$2[PhCO(CH_2)_3COPh]^{-\cdot} \rightleftarrows [PhCO(CH_2)_3COPh]^{2-} + PhCO(CH_2)_3COPh \quad (3.23)$$

$$[PhCO(CH_2)_3COPh]^{2-} \longrightarrow Ph-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-(CH_2)_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-Ph \xrightarrow{ROH} \text{Продукты} \quad (3.24)$$

**Выяснение зависимости коэффициента переноса от потенциала.** В соответствии с теорией переноса электрона [73] коэффициент переноса заряда $\alpha$ зависит от потенциала. Эту проблему исследовали различными экспериментальными методами. С помощью методов ВАС [74] и ЦВА [75] было показано наличие этой зависимости при восстановлении 2-метил-2-нитропропана в ацетонитриле. Результаты, полученные обоими методами, свидетельствуют о том, что $\alpha$ представляет собой приблизительно линейную функцию потенциала; $d\alpha/dE \approx 0{,}4$ В$^{-1}$ и несколько зависит от условий проведения реакции. Экспериментальные вольтамперограммы, полученные методом ЦВА [75], согласуются с вольтамперограммами, рассчитанными методом численного моделирования. Более точное сравнение можно осуществить с помощью метода НВА [22].

* *
*

Приведенный краткий обзор по использованию методов ЛВА и ЦВА демонстрирует большие возможности этих методов при исследовании кинетики гетерогенных и гомогенных процессов. Рассмотренные случаи составляют лишь малую часть возможной области применения этих методов.

## 3.3. Методы, основанные на ступенчатом изменении потенциала и тока

### 3.3.1. Хроноамперометрия

Если потенциал плоского электрода резко сдвинуть от значения, при котором ток еще не течет, до значения, при котором скорость переноса электрона определяется скоростью диффузии, зависимость тока от времени передается уравнением (3.25).

$$I = nFAD^{1/2}c_0/(\pi t)^{1/2} \quad (3.25)$$

где $A$ — площадь электрода



В соответствии с этим уравнением, которое обычно называют уравнением Коттрелла, ток стремится к 0, когда время стремится к бесконечности. Однако линейная диффузия может сохраняться ненарушенной в течение довольно короткого интервала времени, если только не приняты специальные меры предосторожности, и измерение зависимости ток — время (метод хроноамперометрии) часто осложняется из-за явлений конвективного массопереноса. Поэтому в хроноамперометрических экспериментах, продолжающихся более двух секунд, настойчиво рекомендуется использовать соответствующим образом экранированные электроды.

Применение хроноамперометрии для определения кинетических параметров и других особенностей механизма ограничено природой химической реакции, связанной с электродным процессом. Из уравнения Коттрелла (см. уравнение 3.25) видно, что единственный параметр, на который могут влиять последующие реакции, это число электронов $n$, тогда как предшествующие химические реакции могут влиять как на число электронов, так и на эффективную концентрацию электрохимически активного субстрата на поверхности электрода. Таким образом, реакции, протекающие по механизмам $EC$ и $EC$(дим), нельзя исследовать этим методом. Однако было показано, что если значение потенциала таково, что диффузионный контроль переноса электрона невозможен, то константу скорости процесса $EC$ можно измерить [76]. Были рассчитаны рабочие кривые для кажущегося числа обмениваемых электронов $n_{каж}$[равного $(It^{1/2})_{дейст}/(It^{1/2})_{диф}$] в зависимости от безразмерного параметра $\lg(kt)$, где $k$ — константа скорости химической стадии (рис 3.6). Если в химической стадии образуется продукт, который может вступать в электрохимическую реакцию при наложенном потенциале (реакция $ECE$), $n_{каж}$ будет зависеть от $k$ даже при диффузионном контроле переноса электрона [77] Легко понять, что $n_{каж}$ будет стремиться к единице, когда $k$ стремится к нулю, тогда как при очень больших значениях $k$ $n_{каж} = 2$

Конкуренция между гомогенным и гетерогенным переносом электрона на второй стадии ($E$) и возможность различать эти два пути реакции с помощью хроноамперометрии подробно обсуждаются в работах [78—80]. Доказано [80], что гомогенный перенос электрона будет доминировать, если только время измерения не превышает 0,1 мкс, в настоящее время такие измерения невозможно выполнить. Таким образом, можно сделать вывод, что процессы $ECE$, включающие две стадии гетерогенного переноса электрона, не наблюдаются в условиях, когда они могли бы быть исследованы методами электрохимической кинетики [80].

Если за импульсом тока следует линейное наложение потенциала, то диффузионный слой может быть проанализирован на наличие продуктов реакции [81] С помощью такого метода

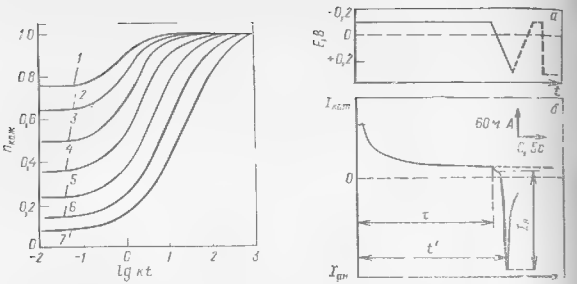


Рис. 3.6. Рабочие кривые для процесса EC в методе хроноамперометрии при различных потенциалах (в В) [76]:
*1* — +0,030; *2* — +0,015; *3* — 0; *4* — −0,015; *5* — −0,030; *6* — −0,045; *7* — −0,060



Рис. 3.7. Программа потенциал — время (*а*) и отклик ток — время (*б*) в методе вольтамперометрии со ступенчатым наложением потенциала и последующей линейной разверткой (4,15 В/с) для азобензола (2 ммоль/л) в смеси этанол — вода (1 : 1) [81]

может быть получена информация как о природе (через $E_п$), так и о реакционной способности (через $I_п$) продуктов. Применение этого метода показано на примере восстановления азобензола до гидразобензола (**7**), который в кислой среде подвергается бензидиновой перегруппировке (уравнение 3.26). Константа скорости химической стадии $k$ может быть рассчитана из соотношения между высотой пика тока $I_п$ и временем $t'$ (рис. 3.7).

(3.26)

где *1* — скачок потенциала; *2* — линейное наложение потенциала.

Качественное применение получил метод ступенчатого изменения потенциала с последующей линейной разверткой для случая внутри- и межмолекулярного сочетания 3,3′,4-триметоксидифенилэтана (**1**) [64] (см разд. 3.2.6).

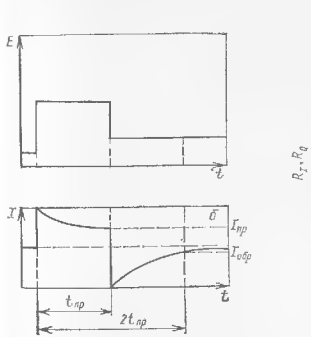
Развитием метода хроноамперометрии стала хроноамперометрия с двойным ступенчатым изменением потенциала, в которой при втором ступенчатом изменении потенциала первоначально образовавшийся интермедиат снова превращается в исходное вещество [82]. Программа (потенциал — время) и отклик (ток — время) представлены на рис. 3.8. Ток измеряется дважды: $I_{пр}$ при $t = t_{пр}$ и $I_{обр}$ при $t = 2t_{пр}$. При отсутствии кинетических осложнений отношение $I_{обр}/(-I_{пр})$ не зависит от $t_{пр}$ и равно 0,2928. Однако, если за переносом электрона следует



*Таблица 3.3. Хроноамперометрия с двойным ступенчатым изменением потенциала [83] для процессов, протекающих по различным механизмам*

| Механизм процесса | Порядок реакции | $kt_{1/2}$ | Механизм процесса | Порядок реакции | $kt_{1/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *EC* | 1 | 0,406 | *ECE* | 2 | $0{,}690/c_0$ |
| *ECE* | 1 | 0,273 | *EC* (дим) | 2 | $0{,}830/c_0$ |
| *EC* | 2 | $0{,}922/c_0$ | | | |

химическая реакция, то отношение $I_{обр}/(-I_{пр})$ будет зависеть от $t_{пр}$. Рабочие кривые для различных механизмов наиболее удобно рассчитывать методом численного моделирования [16]; они могут быть представлены в виде нормированных отношений токов $R_I = I_{обр}/(-I_{пр})$ 0,2928 как функции времени, измеренного в единицах $t_{1/2}$ (значения $t_{пр}$, для которого $R_I$ равно 0,5) Для всех рабочих кривых характерно, что они проходят через точку с координатами $R_I = 0{,}5$ и $t = t_{1/2}$ (рис. 3.9). Константу скорости можно рассчитать, используя табл. 3.3. Теоретические кривые можно представить в виде зависимости отношения $I_{обр}/(-I_{пр})$ от $\lg(kt)$ для реакции первого порядка и $\lg(ktc_0)$ для реакций второго порядка [84]. Хроноамперометрию с двойным ступенчатым изменением потенциала использовали в ряде случаев для изучения механизмов реакций и оценки величин констант скорости. Этот метод применим, например, для иссле-



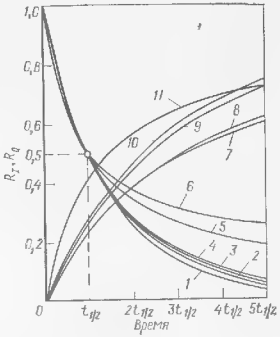


Рис. 3.8. Программа потенциал — время (*а*) и отклик ток — время (*б*) при хроноамперометрии с двойным ступенчатым наложением потенциала

Рис. 3.9. Зависимость нормированного тока $R_I$ (кривые *I*—*6*) и нормированного количества электричества $R_Q$ (кривые *7*—*11*) от $t_{1/2}$ при различных механизмах электродных реакций [83]:
*1*, *10* — *EC* первого порядка, *2*, *9* — *ECE* первого порядка, *3*, *6*, *8* — *ECE* второго порядка: *5*, *11* — *EC* (дим) второго порядка

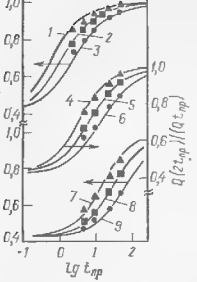



Рис 3 10 Рабочие кривые в методе хронокулонометрии с двойным ступенчатым изменением потенциала при восстановительной циклизации этилового эфира корничной кислоты

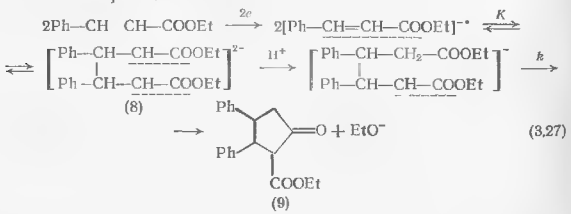
*1* 2, *3* — 295 К, $K = 111{,}0$ моль$^{-1}$, $k = 2{,}82$ $c^{-1}$. *4* 5, *6* — 253 К $K = 98{,}8$ моль$^{-1}$ $k = 0{,}613$ $c^{-1}$; *7*, *8* 9 — 223 К $K$ 98 8 моль$^{-1}$, $k = 0{,}126$ $c^{-1}$ Экспериментальные данные треугольником обозначены точки, полученные при концентрации эфира 31.6 ммоль/л, квадратом при 10,0 ммоль/л, кружком — при 3 16 ммоль/л [90]

дования протонирования ароматических анион-радикалов [85], взаимопревращения двух форм 10,10′-диметил-9,9′-бинакридилидена [86] и восстановительной димеризации активированных олефинов [83].

### 3.3.2. Хронокулонометрия

Метод хронокулонометрии аналогичен хроноамперометрии, но в нем измеряется зависимость от времени не тока, а количества электричества (заряда электрода). Этот метод не так широко распространен, как хроноамперометрия, но имеет определенные преимущества, например в тех случаях, когда реагирующее вещество специфически адсорбируется на поверхности электрода [87, 88]. Хронокулонометрию с двойным ступенчатым изменением потеициала можно использовать аналогично хроноамперометрии с двойным ступеичатым изменением потенциала. В этом случае отиошение токов на рабочих кривых заменяется на отношение зарядов $Q(2t_{пр})/(Qt_{пр})$ [84].

Применение этого метода можно пояснить на примере восстановительной циклизации этилового эфира коричной кислоты [89, 90]. Расхождения экспериментальных даиных с рабочими кривыми для процесса димеризации анион-радикалов [89] заставили предположить, что реакция протекает через обратимое образование димерного диаиона (8), из которого после протонирования и последующей циклизации образуется соединение (9) (уравиение 3.27). В зависимости от значения $K$ кажущийся порядок реакции по концентрации анион-радикалов находится между 1 и 2. Рабочие кривые и экспериментальные точки представлены иа рис. 3.10.




(3,27)



В методе хронопотенциометрии потенциал рабочего электрода записывается как функция времени с момента наложения постоянного тока $I$. Из-за уменьшения концентрации электрохимически активного вещества у поверхиости электрода потенциал изменяется во времени, и когда концентрация этого вещества становится достаточно низкой, наблюдается быстрый сдвиг потенциала до потеициала следующей редокс-системы или же до потенциала разряда системы растворитель — электролит фона (рис. 3.11). Время, при котором наблюдается быстрый сдвиг потенциала, называется переходным временем $\tau$. Для случаев неосложненного переноса электрона оно может быть рассчитано по уравнению Санда (3 28)

$$\tau^{1/2} = \pi^{1/2} nFAD^{1/2} c_0 / (2I) \qquad (3,28)$$

При исследовании особенностей кинетики чаще всего применяют хронопотенциометрию с обращением тока, в которой направленне тока изменяется через отрезок времени $t_{пр}$ (рис. 3.12). В том случае, когда изменяется только направление тока, а не его величина, переходное время при обращении тока $\tau_{обр}$ определяется уравнением (3 29) [91].

$$\tau_{обр} = t_{пр}/3 \text{ (при } t_{пр} \leqslant \tau) \qquad (3.29)$$

Начиная с 1970 -1975 гг. для анализа механизмов реакций хронопотенциометрию используют реже, чем другие электроаналитические методы. Возможно, это связано как с экспериментальными трудностями, так и с отсутствием удобного математического аппарата, который позволил бы применить этот метод для распознавания механизмов реакций. Экспериментальные трудности возиикают главным образом из-за сложности

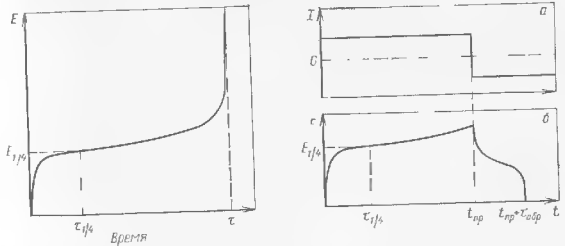



Рис 3 11. Кривая потенциал — время в методе хронопотенциометрии после наложения постоянного тока

$E_{1/4}$ — потенциал электрода в момент времени $\tau/4$ (равен потенциалу полуволны $E_{1/2}$ в полярографии)

Рис. 3.12. Программа ток — время (*а*) и отклик потенциал — время в методе хронопотенциометрии с обращением тока

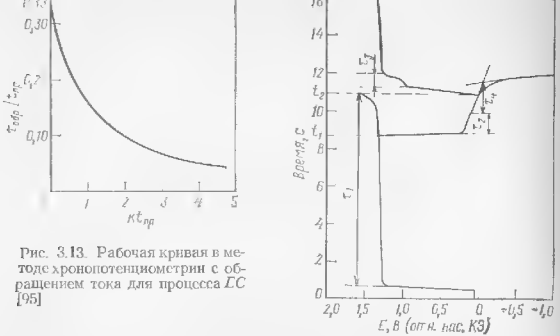



Рис. 3.13. Рабочая кривая в методе хронопотенциометрии с обращением тока для процесса *EC* [95]

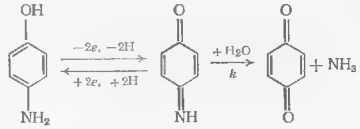
Рис. 3.14. Хронопотенциометрические кривые на платиновом электроде в присутствии тиоксантена (2 ммоль/л) в ацетонитриле на фоне 0,01 моль/л $Et_4NClO_4$

τ — переходные времена, соответствующие процессам окисления тиоксантена ($\tau_1$), образования ($\tau_2$) и окисления ($\tau_3$) дитиоксантена и восстановления протонов ($\tau_4$). $t$ — моменты переключения тока 100 мкА с анодного на катодный ($t_1$) и наоборот ($t_2$) [97]

точной оценки переходного времени, когда кривая потенциал — время растянута или когда мало τ. Критерии распознавания ряда механизмов даны в работе [92]; ссылки на более поздние работы можно найти в монографии [26]. Анализ экспериментальных данных наиболее удовлетворительно проводится с помощью рабочих кривых, связывающих параметры $t_{пр}$, $\tau_{обр}$ и $k$. В качестве примера можно рассмотреть обычный случай реакции переноса электрона с последующей необратимой химической стадией. Соотношение между $t_{пр}$, $\tau_{обр}$ и $k$ для этого случая дается уравнением (3.30) [93], а соответствующая рабочая кривая представлена на рис. 3.13.

$$2\,\mathrm{erf}\,(k\tau_{обр})^{1/2} = \mathrm{erf}\,[k\,(t_{пр} + \tau_{обр})]^{1/2} \qquad (3.30)$$

Считают, что электрохимическое окисление *n*-аминофенола протекает по уравнению (3.31), которое можно проанализировать подобным же образом [94, 95]. Варьирование $t_{пр}$ и расчет соответствующих отношений $\tau_{обр}/t_{пр}$ приводит к ряду значений $kt_{пр}$, из которых можно получить $k$, построив график зависимости $kt_{пр}$ от $t_{пр}$.

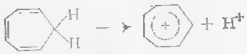



(3.31)



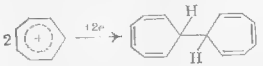
Таблица 3.4. Соотношения между $\tau_{обр}$ и $t_{пр}$ при окислении тропилидена [96, 97] и тиоксантена [97]

| Параметр | Теоретическое значение | Для тропилидена | Для тиоксантена |
|---|---|---|---|
| $T_{пр}/\tau_{обр\,(1)}$ | 8,0 | 7,6 (7,9) | 8,1 |
| $\tau_{обр\,(1)}/\tau_{обр\,(2)}$ | 1,67 | 1,5 (1,62) | 1,7 |
| $T_{пр}/(\tau_{обр\,(1)} + \tau_{обр\,(2)})$ | 3,0 | 3,0 (3,03) | 3,02 |



(3.32)

$$2H^+ \xrightarrow{+2e} H_2 \quad (\tau_1) \qquad (3.33)$$



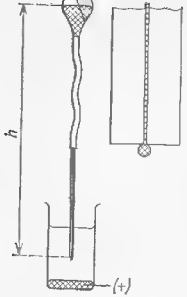
(3.34)

С помощью хронопотенциометрии изучено также окисление тропилидена [96, 97] (уравнения 3.32—3.34) и тиоксантена [97]. В обоих случаях после обращения тока можно наблюдать переходные времена, соответствующие двум процессам восстановления (рис. 3.14). Соотношения между $T_{пр}$ и переходными временами $\tau_{обр(1)}$ и $\tau_{обр(2)}$ для тропилидена и тиоксантена приведены в табл. 3.4; в обоих случаях найдено удовлетворительное согласие экспериментальных данных с расчетными.

## 3.4. Полярография

### 3.4.1. Основные положения

Полярографией называют вольтамперометрию с использованием ртутного капающего электрода (РКЭ). Применение этого электрода (рис. 3.15) было предложено Я. Гейровским в начале нашего века, и в течение нескольких десятилетий этот метод доминировал в электроаналитической химии. Из-за низкого потенциала окисления ртути (+0,3 ÷ +0,4 В, отн. нас. КЭ). РКЭ применяли почти исключительно для исследования процессов восстановления. По сравнению с твердыми электродами он имеет ряд преимуществ, наиболее важными из которых являются зеркальная гладкость поверхности электрода и непрерывное обновление этой поверхности. Благодаря обновлению поверхности уменьшаются нежелательные воздействия, связанные с предысторией электрода. Полярографический метод подробно обсуждался в различных руководствах и обзорах [98—103], к которым следует обратиться читателю, более детально интересующемуся как теоретическими проблемами, так и практическими применениями этого метода.




На рис. 3.16 показана типичная полярограмма — отклик тока при медленном (1—10 мВ/с) линейном наложении потенциала (в сторону более отрицательных значений) на ртутном капающем электроде. Из формы полярограммы ясно видно увеличение поверхности электрода за время жизни отдельных ртутных капель. В качестве характеристики полярограмм обычно используют два параметра: потенциал полуволны $E_{1/2}$ и предельный ток $I_{\text{пред}}$. При отсутствии адсорбционных и кинетических осложнений высота площадки тока, измеренного как средний ток $\bar{I}_{\text{пред}}$ за данное время жизни капли, определяется уравнением Ильковича * (уравнение 3.35).

$$\bar{I}_{\text{д}} = 607 n m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} c_0 \qquad (3.35)$$

где $\bar{I}_{\text{д}}$ - средний предельный диффузионный ток; $n$ — число электронов, участвующих в реакции; $m$ — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с; $t$ - время жизни капли, $D$ - коэффициент диффузии, $c_0$ - концентрация вещества у поверхности электрода

Данные для полярографического тока часто нормированы по $c_0$, $m^{2/3}$ и $t^{1/6}$ для того, чтобы исключить параметры, связанные с особенностями эксперимента. Ток, нормированный подобным образом (уравнение 3.36), называют константой диффузионного тока $J$.

$$J = \bar{I}_{\text{д}}/(c_0 m^{2/3} t^{1/6}) = 607 n D^{1/2} \qquad (3.36)$$

Если реакция переноса электрона обратима, то вся полярографическая волна может быть описана модифицированным уравнением Нернста (уравнение 3.37) [98, 99].

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{ок}} D_{\text{вос}}^{1/2}}{f_{\text{вос}} D_{\text{ок}}^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_{\text{пред}} - \bar{I}}{\bar{I}} \qquad (3.37)$$

где $f_{\text{ок}}$ и $f_{\text{вос}}$ — коэффициенты активности.

Если $\bar{I} = {}^1/_2 \bar{I}_{\text{д}}$, то третий член в уравнении (3.37) исчезает, и оно сводится к уравнению (3.38), определяющему потенциал полуволны $E_{1/2}$. Если $f_{\text{ок}} = f_{\text{вос}}$ и $D_{\text{ок}} = D_{\text{вос}}$, то $E_{1/2} = E^{\circ}$. Из уравнения (3.38) видно, что $E_{1/2}$ не зависит от концентрации субстрата.

$$E = E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{ок}} D_{\text{вос}}^{1/2}}{f_{\text{вос}} D_{\text{ок}}^{1/2}} \qquad (3.38)$$

* В данном уравнении $I_{\text{д}}$ выражается в мкА, $m$ - в мг/с, $t$ — в с, $D$ в см²/с, $c_0$ — в ммоль/л - *Прим. пер.*



Введение $E_{1/2}$ в уравнение (3.37) приводит к следующему уравнению (3.39), с помощью которого можно проверить обратимость реакции переноса электрона. Согласно этому уравнению, при обратимом процессе зависимость $E$ от $\lg[(\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I})/\bar{I}]$ должна представлять собой прямую линию с наклоном $0{,}059/n$ В на декаду при 25 °С (рис. 3.17).

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I}}{\bar{I}} = E_{1/2} + \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I}}{\bar{I}} \qquad (3.39)$$

Наклоны, меньшие, чем $0{,}059/n$ В на декаду, наблюдаются при необратимых процессах. В этих случаях связь между $E$ и $\bar{I}$ дается уравнением (3.40) [99, 103].

$$E = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{1{,}349 k^{\circ} t^{1/6}}{D_{\text{ок}}^{1/2}} + 0{,}9163 \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I}}{\bar{I}} \qquad (3.40)$$

$$\bar{I} \geqslant \bar{I}_{\text{д}}/10$$

где $k^{\circ}$ — константа скорости гетерогенного электродного процесса при потенциале $E^{\circ}$.

Следует отметить, что в уравнение (3.40) желательно подставлять значение тока в конце жизни капли, а не среднее значение тока. По аналогии с уравнением для обратимого переноса электрона в данное уравнение можно ввести потенциал полуволны, т. е. потенциал, при котором $\bar{I} = {}^1/_2 \bar{I}_{\text{д}}$ (уравнение 3.41) и тогда уравнение (3.40) примет вид (3.42).

$$E = E_{1/2} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{1{,}349 k^{\circ} t^{1/6}}{D_{\text{ок}}^{1/2}} \qquad (3.41)$$

$$E = E_{1/2} + 0{,}9163 \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I}}{\bar{I}} = E_{1/2} + \frac{0{,}0542}{\alpha n} \lg \frac{\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I}}{\bar{I}} \qquad (3.42)$$

Коэффициент переноса $\alpha$ можно получить из графика $E - \lg[(\bar{I}_{\text{д}} - \bar{I})/\bar{I}]$, который должен представлять из себя прямую с наклоном $0{,}0542/(\alpha n)$ В

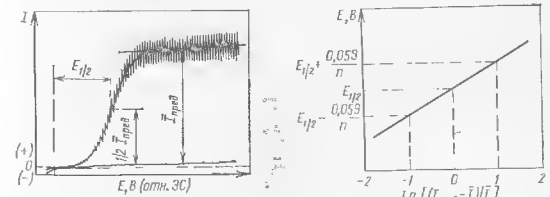



Рис. 3.16. Полярограмма в случае обратимой реакции $Ox + ne \rightleftarrows Red$ ($\bar{I}_{\text{пред}}$ отсчитывается от полярограммы фона)

Рис. 3.17. Логарифмическая анаморфоза полярограммы обратимой реакции

Как $m$, так и $t$ в уравнении Ильковича (см. уравнение 3.35) зависят от высоты столба ртути $h$, но так как $m$ пропорционально $h$, а $t$ пропорционально $1/h$, то между $\bar{I}_д$ и $h$ имеется соотношение (3.43).

$$\bar{I}_д = 607n\,(k'h)^{2/3}\,(k''/h)^{1/6}\,D^{1/2}c_0 = (\text{const})\,h^{1/2} \qquad (3.43)$$

Таким образом, высота чисто диффузионной полярографической волны пропорциональна квадратному корню из высоты столба ртути. По зависимости предельного тока от высоты столба ртути можно различать также реакции переноса электрона, ограниченные скоростью предшествующей химической реакции (кинетические волны) или скоростью адсорбции субстрата или продукта реакции (адсорбционные волны). Вид зависимости соответствующих предельных токов, а также каталитического тока (ограничен влиянием полярографически неактивного катализатора) от $h$ приведен ниже.

| | |
|---|---|
| Диффузионный ток | $I_д \sim h^{1/2}$ |
| Кинетический ток | $I_к$ не зависит от $h$ |
| Адсорбционный ток | $I_а \sim h$ |
| Каталитический ток | Зависимость $I_{кат}$ от $h$ имеет сложный характер |

Кинетическая волна может возникнуть в результате реакции, протекающей по уравнению (3.44).

$$A \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{ne} C \qquad (3.44)$$

$$K = k_{пр}/k_{обр}$$

Если равновесная концентрация вещества В мала и превращение А в В происходит медленно, то для кинетического тока $I_{кин}$ справедливо уравнение (3.45)

$$\bar{I}_к = 493nD^{1/2}c_{0\,(A)}m^{2/3}t^{2/3}k_{пр}/k_{обр}^{1/2} \qquad (3.45)$$

После подстановки в уравнение (3.45) $m = k'h$ и $t = k''/h$ видно, что $\bar{I}_к$ не зависит от $h$, что позволяет легко отличать кинетические токи от диффузионных. Если превращение А→В происходит так быстро, что $\bar{I}_к$ составляет значительную часть диффузионного тока вещества А, то для вычисления отношения $k_{пр}/k_{обр}^{1/2}$ можно использовать уравнение (3.46)

$$\bar{I}_к/(\bar{I}_д - \bar{I}_к) = 0{,}81\,(k_{пр}/k_{обр}^{1/2})\,t^{1/2} = 0{,}81\,(Kk_{пр}t)^{1/2} \qquad (3.46)$$

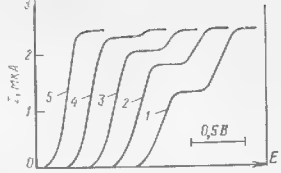
Если субстрат или продукт реакции адсорбируется на поверхности электрода, то в дополнение к диффузионной волне можно наблюдать адсорбционную волну. В случае адсорбции продукта могут протекать следующие процессы

$$A + ne \longrightarrow B_{адс} \quad \text{и} \quad A + ne \longrightarrow B_р$$



Рис. 3.18. Влияние увеличивающейся активности протонов ($1 < 2 < 3 < 4 < 5$) на вид полярограмм антрацена

Для наглядности полярограммы сдвинуты по оси $E$ [104]




Образование вещества В в адсорбированном состоянии $B_{адс}$ лимитировано площадью ртутного капающего электрода. Ток $\bar{I}_а$, обусловленный этой стадией, описывается уравнением (3.47).

$$\bar{I}_а = 13{,}66m^{2/3}t^{-1/3}a^{-1} \qquad (3.47)$$

где $a$ — площадь электрода, занимаемая одной молекулой $B$.

Произведение $m^{2/3}t^{-1/3}$, а следовательно, и $\bar{I}_а$ пропорциональны $h$, что служит для распознавания адсорбционных токов.

### 3.4.2. Применение полярографии

Полярографию широко применяют для исследования поведения на катоде различных веществ в водных растворах [98—103]. Как на потенциал полуволны, так и на предельный ток может влиять протонирование. На полярограммах восстановления антрацена (Ant) в растворах с увеличивающейся активностью протонов видны общие тенденции, наблюдаемые в экспериментах подобного типа (рис. 3.18). В неводных растворах имеются две обратимые одноэлектронные полярографические волны, отвечающие последовательному образованию анион-радикала и дианиона (рис. 3.18, кривая *1*). При увеличении концентрации воды в растворе высота первой волны увеличивается, в то время как высота второй волны уменьшается, причем суммарная высота обеих волн остается приблизительно постоянной до тех пор, пока при высокой активности протонов обе волны не сольются в одну двухэлектронную волну (рис. 3.18, кривая *5*). Такое поведение может быть объяснено протеканием реакции по механизму $ECE_{том}$ (уравнения 3.48—3.51). Увеличение высоты первой волны объясняется увеличением вклада химической стадии (уравнение 3.49), в результате которой образуется радикал Ant•, восстанавливающийся легче субстрата [104].

$$\text{Ant} + e \longrightarrow \text{Ant}^{-\bullet} \qquad (3.48)$$

$$\text{Ant}^{-\bullet} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Ant H}\bullet \qquad (3.49)$$

$$\text{Ant H}\bullet + \text{Ant}^{-\bullet} \longrightarrow \text{Ant H}^- + \text{Ant} \qquad (3.50)$$

$$\text{Ant H}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Ant H}_2 \qquad (3.51)$$

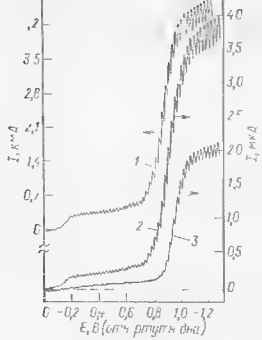



Рис. 3.19. Полярограммы биантронила (1 ммоль/л) в водном феноле [75,4 % (масс.)], содержащем AcONa (0,5 моль/л), при температурах (в °С), равных 60.5 (*1*), 48,5 (*2*) и 15,5 (*3*)

Потенциалы приведены относительно ртутного дна [110]

В чисто водном растворе потенциал полуволны реакции, протекающей обратимо по общей схеме (уравнение 3.52), подчиняется уравнению (3.53)

$$A + ne + mH^+ \rightleftarrows B \qquad (3.52)$$

$$E_{1/2} = E^0_{1/2} - 0{,}059\,(m/n)\,\text{pH}, \qquad (3.53)$$

где $E^0_{1/2}$ — потенциал полуволны при pH = = 0.

Для двух типов реакций, обычно встречающихся в электрохимии, а именно $m = n = 1$ и $m = n = 2$, зависимость $E_{1/2}$ от pH должна выражаться прямой линией с наклоном 59 мВ на единицу pH. Опубликованы многочисленные примеры изменения $E_{1/2}$ с изменением pH (ср. обзор [101]).

Осложняющим фактором при восстановлении органических соединений в неводных средах является образование ионных пар между отрицательно заряженной частицей, образующейся в результате электродного процесса, и катионом электролита фона $M^+$ (уравнения 3.54, 3.55). Сдвиг потенциала полуволны вследствие такой ассоциации описывается измененным уравнением Нернста (3.56) [105].

$$A + e \overset{E_{1/2}}{\rightleftarrows} A^{-\cdot} \qquad (3.54)$$

$$A^{-\cdot} + pM^+ \overset{K_{\text{асс}}}{\rightleftarrows} (A^{-\cdot}, pM^+) \qquad (3.55)$$

$$\Delta E_{1/2} = [RT/(nF)] \ln\left(1 + K_{\text{асс}}[M^+]^p\right) \qquad (3.56)$$

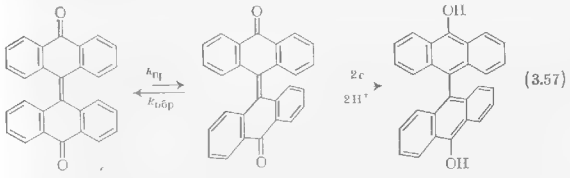
Произведение $K_{\text{асс}}[M^+]$ обычно много больше единицы; вследствие этого графическая зависимость $E_{1/2} = f(\lg[M^+])$ представляет собой прямую линию, из наклона которой можно определить стехиометрическое число $p$. Такие исследования проведены для хинонов и различных нитросоединений [106—108]. В некоторых случаях, особенно при высоких концентрациях $M^+$, наблюдали отклонения от линейной зависимости между $E_{1/2}$ и $\lg[M^+]$, что можно приписать образованию высших ассоциатов.

Уравнение (3.47) можно использовать для оценки величины $a$ — площади, занимаемой одной молекулой на РКЭ. Анализ такого рода использовали при изучении полярографического



восстановления иона тропилия [109]. В зависимости от концентрации субстрата наблюдалось несколько полярографических волн. По первой из этих волн было найдено $a = 29$ Å$^2$ (0,29 нм$^2$), что находится в хорошем согласии с площадью одного семичленного кольца (0,22 нм$^2$)

Изучение взаимного превращения (уравнение 3.57) двух геометрических изомеров биантронила — А (наиболее стабильная форма) и В (метастабильная форма) в водном феноле [110] и в безводном ДМФА [111] может служить иллюстрацией к использованию кинетических токов в полярографии. Полярографические волны биантронила в 75 %-ом водном феноле при различных температурах показаны на рис. 3.19. Величины $\bar{I}_к$ и $\bar{I}_д$, а также величины $K$, полученные с помощью спектроскопии, дают хорошее совпадение в оценке $k_{\text{пр}} \approx 10^{-2}$ с$^{-1}$ по уравнению (3.46). Примеры, иллюстрирующие применение полярографии для анализа предшествующих химических стадий, можно найти в обзоре [112], в котором подробно обсуждается теория данных процессов




(3.57)

Хотя в настоящее время полярография уступает свое место новым более эффективным методам, однако она не заслуживает того, чтобы ее полностью забыли. Во многих случаях полярография еще конкурентоспособна, особенно при изучении реакций переноса электрона, сочетающихся с медленными химическими стадиями, как в случае биантронила, или же при исследовании электродных процессов, осложненных адсорбционными явлениями.

### 3.5. Методы, основанные на принудительной конвекции; использование вращающихся электродов

#### 3.5.1. Общие представления

Общей чертой всех описанных ранее методов является то, что в них массоперенос осуществляется исключительно путем диффузии, т. е. он происходит в результате существования градиента концентрации в растворе. Причиной возникновения этого градиента является превращение субстрата на электроде, иногда осложненное последующими реакциями из-за неустойчивости первичного продукта. Толщина диффузионного слоя $\delta$ на

*Таблица 3.5 Особенности массопереноса к обычным электродам [113]*

| Электрод | Хорошая воспроизводимость | Возможность расчета | Временные характеристики |
|---|---|---|---|
| Стационарный | В течение короткого времени | В течение короткого времени | Переменные |
| Вращающийся проволочный | Да | Нет | Постоянные |
| Вибрирующий проволочный | » | » | Циклические |
| Ртутный капающий | » | Да | Циклические |
| Вращающийся дисковый | » | » | Постоянные |

плоских электродах связана уравнением (3.58) со временем $t$, прошедшим после изменения потенциала электрода от значения, при котором реакция не протекает, до значения, при котором скорость переноса электрона контролируется диффузией.

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \qquad (3.58)$$

Когда толщина диффузионного слоя становится больше нескольких десятых миллиметра, начинает сказываться естественная конвекция, и предположение о диффузии как об единственном способе массопереноса становится неверным. Для типичного значения коэффициента диффузии $D$ ($\approx 10^{-5}$ см$^2$/с) диффузионный слой такой толщины образуется при $t \approx 10$ с, а при $t > 1$ мин отклонения от чистой диффузии настолько значительны и непредсказуемы, что измерение токов становится совершенно бессмысленным. Факторы, влияющие на массоперенос в специально не перемешиваемом растворе, рассмотрены в монографии [113] для электродных систем обычных типов (табл. 3.5). Из табл. 3.5 видно, что система с вращающимся дисковым электродом имеет важные преимущества перед другими системами с воспроизводимыми и поддающимися расчету режимами переноса вещества к поверхности электрода. В результате вращения электрода в растворе возникает мощная принудительная конвекция, по сравнению с которой другие факторы, которые могут влиять на транспорт в растворе, пренебрежимо малы. Кроме того, толщина диффузионного слоя на вращающемся электроде мала по сравнению с аналогичной толщиной на стационарном электроде. Сочетание этих характеристик приводит к тому, что получаемый результат почти не зависит от особенностей эксперимента. Применение вращающихся дисковых электродов и соответствующие математические расчеты описаны в работах [113—117] *. Примеры, использованные в работе [117], взяты из неорганической химии, но такой же подход можно использовать и в органической химии.

* См. также. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с. — *Прим. пер.*



### 3.5.2. Вращающийся дисковый электрод

Типичный вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) может состоять из цилиндра из проводящего материала (обычно Pt, Au или стеклоуглерод), который вместе с токопроводом (проволока или стальной стержень) помещен в герметичную трубку из изолятора (рис. 3.20). При вращении электрода тонкий слой примыкающего к нему раствора увлекается поверхностью электрода и приобретает тангенциальную скорость. Эта скорость суммируется с радиальной скоростью (возникающей благодаря центробежной силе), в результате чего вдоль поверхности электрода возникает поток (рис. 3.21). Замена жидкости, отброшенной в горизонтальном направлении, осуществляется вертикально направленным потоком (см. рис. 3.20).

Математический аппарат, на основе которого выведены представленные в данном разделе уравнения, справедлив только в случае ламинарного потока жидкости. При очень высоких скоростях вращения электрода поток становится турбулентным, а при очень низких скоростях вращения нежелательную роль начинает играть естественная конвекция. Требования соблюдения ламинарности и отсутствия естественной конвекции можно сформулировать с помощью числа Рейнольдса $Re$, определяемого для вращающегося дискового электрода уравнением (3.59)

$$Re = r^2 \omega \nu_к^{-1} \qquad (3.59)$$

где $r$ — радиус ВДЭ, включая изолирующую трубку, см; $\omega$ — угловая скорость вращения, рад/с; $\nu_к$ — кинематическая вязкость, см$^2$/с.

Ламинарный поток может поддерживаться при $Re \approx 10 \div \approx 10^4$. Для типичного выпускаемого промышленностью ВДЭ значения предельно допустимых скоростей вращения $N$ расположены в интервале 0,2—200 об/с.

Тангенциальные и радиальные скорости уменьшаются с увеличением расстояния от поверхности электрода, и на некотором

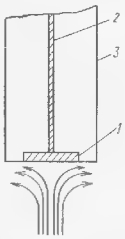



Рис. 3.20. Вращающийся дисковый электрод
*1* — проводящий материал, *2* — электрический контакт, *3* — трубка из изолятора. Стрелками показано направление потока раствора к поверхности электрода

Рис. 3.21. Линии потока раствора на поверхности вращающегося дискового электрода

критическом расстоянии $\delta_0$ можно с достаточной точностью считать, что ламинарный вертикальный поток к электроду является единственным видом транспорта. Слой жидкости, в котором необходимо учитывать как тангенциальные, так и радиальные скорости, называют гидродинамическим пограничным слоем, его приблизительная толщина описывается уравнением (3.60). Типичные значения $\delta_0$ для различных скоростей вращения приведены в табл. 3.6.

$$\delta_0 \simeq 3\nu_к^{1/6}\omega^{-1/2} \tag{3.60}$$

Когда на поверхности электрода протекает электрохимический процесс, возникает градиент концентрации, и дополнительным видом массопереноса становится диффузионный перенос. Слой жидкости, в котором скорость диффузионного транспорта сопоставима со скоростью конвективного транспорта, называют диффузионным пограничным слоем; его толщина составляет $\approx 5\ \%$ от толщины гидродинамического пограничного слоя (см. табл. 3.6). В пределах справедливости приближения Нернста (рис. 3.22), в котором предполагается линейное изменение градиента концентрации, толщина $\delta$ определяется уравнением (3.61).

$$\delta = 1{,}61D^{1/3}\nu_к^{1/6}\omega^{-1/2} \tag{3.61}$$

Значения как $\delta_0$, так и $\delta$ одинаковы в любой точке поверхности электрода, что дает право описывать этот электрод как электрод с равнодоступной поверхностью. Однако следует указать, что при неполном транспортном контроле плотность тока вдоль радиуса диска неоднородна; это было предсказано [118] и проверено экспериментально [119, 120]. Представления о гидродинамическом и диффузионном пограничных слоях сами по себе не имеют теоретического значения и служат главным образом для создания подходящих моделей гидродинамических условий, возникающих на вращающемся электроде. Кривые ток — напряжение при постоянной скорости вращения для неосложненного быстрого переноса заряда похожи на полярограмму (рис. 3.23). На кривой можно выделить три области, *а*, *б* и *в*,

*Таблица 3.6. Толщина гидродинамического $\delta_0$ и диффузионного пограничных слоев $\delta$ при различных скоростях вращения электрода*[a]

| N, об/с | ω рад/с | $\delta_0 10^2$, см | $\delta 10^3$, см |
|---|---|---|---|
| 1 | 6,28 | 12 | 6,4 |
| 3 | 18,9 | 6,9 | 3,7 |
| 10 | 62,8 | 3,8 | 2,0 |
| 30 | 189 | 2,2 | 1,2 |
| 100 | 628 | 1,2 | 0,6 |

[a] $\nu_К$ и $D$ принимались равными 0,01 и $10^{-5}$ см$^2$/с соответственно



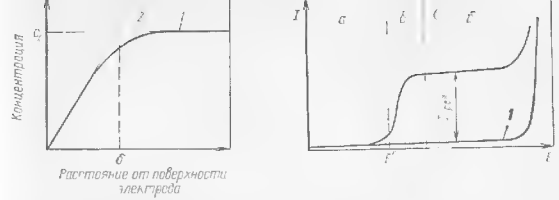



Рис. 3.22. Профиль концентрации вблизи поверхности электрода, когда скорость реакции лимитируется скоростью массопереноса:
*1* — действительный профиль; *2* — приближение Нернста

Рис. 3.23. Кривые ток — напряжение, полученные на вращающемся дисковом электроде:
*1* — без субстрата, *2* — с субстратом.
*а* — область, в которой скорость процесса контролируется скоростью переноса заряда; *б* — область, в которой скорость процесса контролируется скоростью массопереноса; *в* — область смешанного контроля

зависящие от наложенного потенциала (по отношению к $E^\circ$). Для общего случая смешанного контроля, когда процесс контролируется как массопереносом, так и переносом заряда (рис. 3.23, область *в*), ток определяется уравнением (3.62) [121, 122].

$$I = \frac{nFAc_0D}{1{,}61D^{1/3}\nu_к^{1/6}\omega^{-1/2} + D/k^\circ} = \frac{nFAc_0D}{\delta + D/k^\circ} \tag{3.62}$$

где $A$ — площадь ВДЭ, см$^2$, $c_0$ — концентрация субстрата в объеме раствора; $k^\circ$ — константа скорости гетерогенного переноса заряда при данном потенциале, см/с.

Для типичного значения $\delta = 10^{-3}$ см (см. табл. 3.7) можно пренебречь членом $D/k^\circ$, если $k^\circ > 10^{-1}$ см/с. В этом случае ток контролируется исключительно скоростью массопереноса к электроду (рис. 3.23, область *б*), и уравнение (3.62) сводится к уравнению (3.63).

$$I_{пред} = 0{,}62nFAc_0D^{2/3}\nu_к^{-1/6}\omega^{1/2} \tag{3.63}$$

Важно отметить, что из этого уравнения вытекает линейная зависимость $I_{пред}$ от $\omega^{1/2}$. Это решающий тест для оценки качества ВДЭ. Если $k^\circ < 10^{-4}$ см/с, то член $D/k^\circ$ велик по сравнению с $\delta$, и для данного случая, когда ток контролируется скоростью электрохимического процесса (рис. 3.23, область *а*), справедливо уравнение (3.64).

$$I = nFAc_0k^\circ \tag{3.64}$$

Эти соотношения проверены экспериментально на системе $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ [121]. С помощью ВДЭ можно измерить $k^\circ$ (константы скорости гетерогенного переноса заряда при формальном потенциале) до значений $\approx 0{,}1$ см/с

Из уравнения (3.62) — (3.64) следует, что измерения на вращающемся дисковом электроде могут дать информацию о $n$, $c_0$, $D$, $\nu_к$ или $k^c$, если известны остальные параметры. Однако коэффициенты вязкости удобнее определять другими методами и, насколько нам известно, ВДЭ не применяют для этих целей. Точность определения числа электронов $n$, участвующих в процессе, зависит главным образом от того, насколько точно известно значение коэффициента диффузии исследуемого вещества. Для большинства органических соединений коэффициенты диффузии в обычных органических растворителях не измерялись; в этих случаях принимают, что коэффициент диффузии равен коэффициенту диффузии соответствующего вещества с аналогичной структурой, для которого известно как $n$, так и $D$. Так как $D$ входит в уравнение в степени $^2/_3$, то рассчитанное значение $n$ не сильно зависит от ошибки в оценке $D$. Измерению коэффициента диффузии с использованием ВДЭ посвящено большое число работ (см. обзор [115]).

Вращающийся дисковый электрод применяется в электрохимии органических соединений главным образом для выяснения особенностей механизмов реакций, следующих за гетерогенным переносом электрона или предшествующих ему. Один из путей использования ВДЭ при исследовании кинетики реакций основывается на соотношении между $I_{пред}$ и $\omega$. При отсутствии кинетических осложнений $I_{пред}$ должен быть прямо пропорционален $\omega^{1/2}$ (см. уравнение 3.63). Однако если реакция переноса электрона осложнена предшествующей или последующей химической стадией, то прямолинейная зависимость между $I_{пред}$ и $\omega^{1/2}$ может искажаться. Для реакций, протекающих по схеме *ECE*, соотношение между $I_{пред}$ и $\omega$ дается уравнением (3.65) [123]. (Другие случаи рассматриваются в работе [115].)

$$I_{пред} = I_{пред\,(1)}\left\{2 - \exp\left[-0{,}834\nu_к^{1/6}k/(D^{1/3}\omega)\right]\right\}, \qquad (3.65)$$

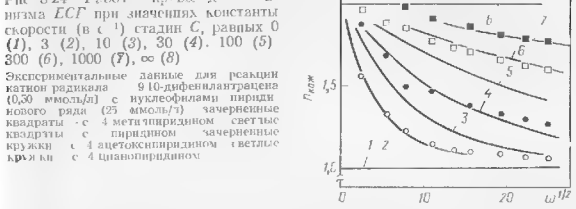
где $k$ — константа скорости химической стадии; $I_{пред(1)}$ — ток, наблюдающийся только для стадии переноса первого электрона, т. е. в отсутствие химической реакции

Учитывая, что кажущееся число электронов $n_{каж} = I_{пред}/I_{пред(1)}$, уравнение (3.65) приобретает вид (3.66).

$$n_{каж} = 2 - \exp\left[-0{,}834\nu_к^{1/6}k/(D^{1/3}\omega)\right] \qquad (3.66)$$

Легко увидеть, что для относительно быстрой химической стадии, для которой $k \gg \omega$, экспоненциальный член близок к нулю, и ток соответствует переносу двух электронов. Если $k \approx 0$, то ток соответствует одноэлектронному процессу. Следовательно, для промежуточных значений $k$ $2 > n_{каж} > 1$. Из уравнения (3.66) видно, что $n_{каж}$ имеет тенденцию к уменьшению при увеличении $\omega$. Точное соотношение между $n_{каж}$ и $\omega$ или $\omega^{1/2}$ (рабочую кривую) можно рассчитать из уравнения (3.66) или же методом численного моделирования [16] для любого






механизма *ECE* при значениях константы скорости (в $с^{-1}$) стадии *C*, равных 0 (*1*), 3 (*2*), 10 (*3*), 30 (*4*), 100 (*5*) 300 (*6*), 1000 (*7*), ∞ (*8*)

Экспериментальные данные для реакции катион радикала 9 10-дифенилантрацена (0,30 ммоль/л) с нуклеофилами пиридинового ряда (25 ммоль/л) зачерненные квадраты — с 4 метилпиридином светлые квадраты — с пиридином зачерненные кружки — с 4 ацетоксипиридином светлые кружки — с 4 цианопиридином

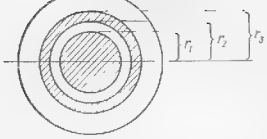
значения $k$ при условии, что остальные параметры известны. Рабочие кривые для различных значений $k$ для механизма *ECE* показаны на рис. 3.24 (вместе с экспериментальными данными, полученными при исследовании механизма реакции между катион-радикалом 9,10-дифенилантрацена и пиридинами) [124] Значение $I_{пред}(n_{каж}=1)$ было определено в отсутствие нуклеофила. Хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными принималось в качестве подтверждения предполагавшегося механизма. Однако при повторном исследовании этого процесса [125] было показано, что в тех же условиях реакция имеет второй порядок по концентрации катион-радикалов, а не первый, как этого требует схема *ECE*; весьма вероятно, что механизм реакции более сложен (ср. разд. 3 5.5). Этот пример показывает, что даже очень хорошее совпадение экспериментальных точек с рабочими криыми является необходимым, но недостаточным критерием правильности предложенного механизма. Из-за сходства рабочих кривых даже для весьма различных схем механизмов обычный вращающийся дисковый электрод нельзя использовать для выбора механизма реакции. Однако если механизм известен, то с помощью ВДЭ удобно получать количественные данные. Диапазон значений констант скорости реакций первого порядка, поддающихся измерению, составляет 0,1 $10^3$ $с^{-1}$.

Другими типичными реакциями, изученными с помощью ВДЭ, являются димеризация катион-радикала трифениламина [126] и циклизация дикатиона тетрафенилэтилена [127].

### 3.5.3. Вращающийся дисковый электрод с кольцом

При использовании вращающегося дискового электрода образующиеся на нем продукты отбрасываются с его поверхности по горизонтали и поэтому дальше не обнаруживаются. Для получения дополнительной информации был применен [128] * вращающийся дисковый электрод с кольцом (ВДЭК). Электрод

* См также: *Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Филиновский Ю. В.* Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987 — *Прим. пер.*




вращающегося дискового электрода с кольцом

состоит из проводящего диска и концентрически расположенного проводящего кольца, отделенных друг от друга изолирующим материалом (рис 3.25). При соответствующем выборе потенциала кольца первичные продукты электродной реакции или продукты последующих реакций могут быть обнаружены при той или иной угловой скорости вращения. При работе с ВДЭК наиболее часто используют параметр $N_э$ коэффициент эффективности, равный отношению тока на кольце $I_{кольцо}$ к току на диске $I_{диск}$ (уравнение 3.67)

$$N_э = I_{кольцо}/I_{диск} \qquad (3.67)$$

Оба тока измеряют при потенциалах, при которых реакции переноса электрона протекают быстро. Коэффициент эффективности $N_э$ меньше единицы даже в отсутствие кинетических осложнений, поскольку только часть молекул, генерированных на дисковом электроде, достигает кольца, в то время как другая часть удаляется от электрода путем диффузии. Теоретическое значение $N_э$ зависит от геометрии электродной системы. Особенно важно расстояние между двумя электродами. Типичные значения $N_э$ неосложненных реакций переноса электрона на диске (уравнение 3.68) и на кольце (уравнение 3.69), для которых $N_э$ не зависит от скорости вращения, приведены в табл. 3.7

$$A \pm e \longrightarrow B \qquad (3.68)$$

$$B \mp e \longrightarrow A \qquad (3.69)$$

Если же вещество B вступает в химическую реакцию, то ток на кольце, а следовательно, и значение $N_э$ уменьшаются. Доля молекул B, которая не будет обнаружена на кольце, зависит от двух факторов: от скорости химической стадии и от промежутка времени между образованием и обнаружением B, т. е от скорости вращения. Следовательно, можно ожидать, что для

*Таблица 3.7. Зависимость коэффициента эффективности $N$, от геометрических характеристик ВДЭК [129]*

| $r_1^a$ | $r_2^a$ | $r_3^a$ | $N_э$ |
|---|---|---|---|
| 100 | 105 | 126 | 0,340 |
| 100 | 105 | 147 | 0,464 |
| 100 | 109 | 120 | 0,226 |
| 100 | 109 | 152 | 0,447 |

[a] См рис 3.25; значения даны в условных единицах



данной химической реакции $N_э$ будет увеличиваться с увеличением скорости вращения электрода и его максимальное значение будет соответствовать значению коэффициента эффективности при неосложненном переносе электрона. Рабочие кривые для определения констант скорости могут быть построены аналогично уже описанным рабочим кривым для ВДЭ, но на этот раз необходимо соотнести коэффициент эффективности $N_э$ со скоростью вращения или же с выражением, содержащим этот параметр. Из-за сложности математических выражений и расчетов для этой цели широко использовали численное моделирование [129, 130], полная программа расчета приведена в книге [131], посвященной применению ЭВМ в электрохимии. Программа включает случаи: реакции неосложненного переноса электрона, последующие гомогенные реакции первого и второго порядка, приводящие к электрохимически неактивным продуктам, реакции *ECE* и каталитические процессы, реакции димеризации. Показано, что в ряде случаев аналитические и численные решения дают удовлетворительное совпадение [132]. Если механизм известен, то константа скорости может быть получена из соответствующих рабочих кривых, которые в случае ВДЭК обычно представляют из себя корреляцию между коэффициентом эффективности и параметрами ХКТ (для реакций первого порядка; уравнение 3.70) и ХКТС (для реакций второго порядка; уравнение 3.71) [129].

$$ХКТ = (0{,}51)^{-2/3} k_1 \omega^{-1} \nu_К^{1/6} D^{-1/3} \qquad (3.70)$$

$$ХКТС = (0{,}51)^{-2/3} k_2 \omega^{-1} \nu_К^{1/6} D^{-1/3} c_0 \qquad (3.71)$$

где $k_1$ и $k_2$ – константы скорости соответствующих химических стадий $c_0$ – концентрация вещества $A$ в объеме раствора

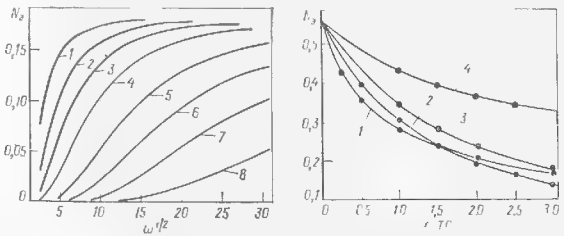



Рис. 3.26. Рабочие кривые в методе вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом с кольцом для механизма *ECE* при константах скорости стадии *C*, равных 0,2 (*1*), 0,5 (*2*), 1 (*3*), 2 (*4*), 5 (*5*), 10 (*6*), 20 (*7*) и 50 (*8*) $с^{-1}$
При $k \to 0$ $N_э = 0{,}184$

Рис. 3.27. Зависимость коэффициента эффективности $N_э$ от безразмерного параметра ХКТС (см. уравнение 3.71) для различных механизмов димеризации
*1* – *EC* (дим.), *2* – *4* – *ECE* (радикал – субстрат), *3* – *EC* (радикал – субстрат)

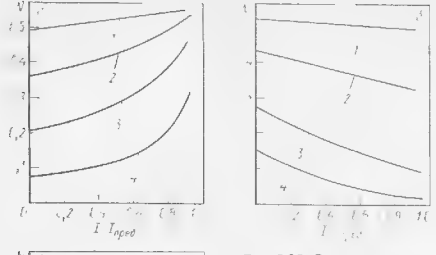
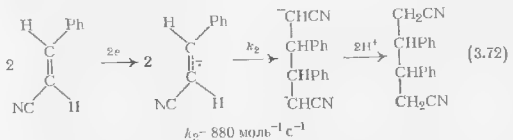


Рис. 3.28. Зависимость коэффициента эффективности $N$ от отношения $I/I_{пред}$ на вращающемся дисковом электроде при различных значениях безразмерного параметра ХКТС (кривые *1*–*4*; подробнее см [130, 133]) для различных механизмов димеризации:

*а*, *в* — *EC* (дим.); *б* — *EC* (радикал — субстрат)

Иногда удобнее использовать рабочие кривые (рис. 3.26), сходные с кривыми для ВДЭ.

При использовании ВДЭК при изучении механизма реакции полагаются, как в большинстве методов, на различия между разными рабочими кривыми. Уже отмечалось, что в случае ВДЭ рабочие кривые для различных механизмов во многих случаях отличаются друг от друга недостаточно для того, чтобы можно было провести различие между двумя возможными путями реакции. Наличие электрода в виде кольца позволяет получить дополнительную информацию, и, таким образом, ВДЭК является более чувствительным инструментом для выяснения механизма реакций. Однако указывалось, что даже в этом случае рабочие кривые не позволяют провести четкое разграничение между механизмом *ECE* и каталитическим механизмом [129] или же между различными механизмами, приводящими к димеризации субстрата [130]. Было найдено решение, использующее возможность изменения относительных потоков веществ *A* и *B* от дискового электрода в зависимости от плотности тока. Рабочие кривые, в которых коэффициент эффективности зависит от отношения $I/I_{пред}$, где $I \leqslant I_{пред}$, позволяют разобраться в механизме реакции. Это становится очевидным из сравнения рабочих кривых, представленных на рис. 3.27 и 3.28. На рис. 3.28 приведены также экспериментальные данные, полученные при исследовании механизма реакции гидродимеризации нитрила коричной кислоты (светлые кружки при $c_0 = 3{,}0$ ммоль/л, зачерненные кружки при $c_0 = 7{,}46$ ммоль/л). Механизм этой реакции обсуждался в течение долгого времени (см. сс. [133]); применение метода ВДЭК, включая варьирование плотности тока, показало (см. рис. 3.28, *в*), что более вероятный путь реакции соответствует простому механизму *EC*(дим), показанному на примере нитрила коричной кислоты (уравнение 3.72) (ср. также разд. 3.2.5). Аналогичным образом ВДЭК был применен для исследования окислительного сочетания *N*,*N*-диметиланилина [134] и восстановления ароматических карбонильных соединений [135]



$k_2 \sim 880$ моль$^{-1}$ с$^{-1}$ (3.72)

Использование ВДЭК может дать количественную информацию для реакций со следующими значениями константы скорости: для реакций первого порядка: $10^{-1} < k_1 < 10^3$ с$^{-1}$; для реакций псевдопервого порядка; $10^{-1} < k_2 < 10^7$ л/(моль·с), $k_1 = k_2 c_0$; для реакций второго порядка: $10^1 < k_2 < 10^9$ л/(моль·с).

### 3.5.4. Вращающиеся электроды других типов

При дальнейшем усовершенствовании дискового электрода с кольцом кольцевой электрод был разделен на два полукруглых сегмента [136]. Потенциал каждой половины кольцевого электрода можно регулировать независимо, и, таким образом, поток вещества от дискового электрода можно контролировать при двух различных потенциалах. С помощью такого электрода одновременно можно изучать окисление и восстановление одного и того же интермедиата; в более сложных схемах реакции такой электрод позволяет наблюдать два различных интермедиата в одном эксперименте. Конечно, это экономит время, но важнее то, что устраняются экспериментальные ошибки из-за возможной зависимости поведения электрода от времени. Дисковый электрод с расщепленным кольцом пока применяется главным образом для изучения неорганических систем [136, 137], но очевидна перспективность его применения в электроаналитических исследованиях органических соединений.

Другой вариант — вращающийся электрод с двойным кольцом — был предложен специально для изучения электрохемилюминесценции [138]. Электрод состоит из двух концентрических платиновых колец, вставленных во фторопластовый корпус и разделенных тремя тонкими прокладками, расположен

ными очень близко друг от друга (0,05 см). Подача жидкости осуществляется по цилиндрическому каналу на нижнюю часть электрода. Для расчета скоростей потока, которые для данной конструкции не были представлены в аналитическом виде, использовали численное моделирование [138, 139]. Расхождение между экспериментальными данными и результатами моделирования не превышает 5 10 %.

Полупрозрачные электроды, а также электроды из полупроводников широко использовали для исследований, сочетающих электрохимические методы с фотохимическими и спектроскопическими. Обычно в таких исследованиях прослеживаются спектроскопические характеристики электрохимически генерированных интермедиатов (спектроэлектрохимия, ср. разд. 3.7) или электрохимическое поведение фотохимически полученных веществ. Спектроэлектрохимические исследования проводятся преимущественно в неподвижных растворах, однако использование полупрозрачных или полупроводниковых дисков во вращающихся дисковых электродах и вращающихся дисковых электродах с кольцом является многообещающим методом изучения электрохимических реакций, инициированных светом. Реализовывались условия стационарного состояния на ВДЭ и ВДЭК; полезной для эксперимента переменной является также скорость вращения. Полупрозрачные электроды позволяют проводить в диффузионном слое реакции возбуждения или фотостимулированного переноса электронов с последующим обнаружением фотогенерированных частиц на дисковом или кольцевом электроде. Этот метод использовали при исследовании особенностей восстановления антрахинонов до соответствующих гидрохинонов [140]. Можно предположить, что интермедиатом в этом процессе является радикал семихинона; его можно генерировать фотохимически облучением раствора, содержащего как хинон, так и гидрохинон. Полученный семихинон можно окислить или восстановить на электроде. Были измерены константы скорости как электрохимических реакций, так и реакции гомогенной рекомбинации. Теория полупрозрачного вращающегося дискового электрода была опубликована в 1977 г. [141]; более поздние исследования были в основном посвящены разработке пригодных для использования фотогальванических элементов [142—144].

До сих пор здесь обсуждалось использование ВДЭ и ВДЭК в стационарных условиях, т. е. тогда, когда профиль концентрации, а следовательно, и ток не зависят от времени. Однако были сделаны успешные попытки ввести различные модуляции. Были использованы почти все возможные варианты, включая методы ступенчатого изменения тока или потенциала, переменнотоковую вольтамперометрию и модуляцию скорости вращения. Однако детальное обсуждение этих методов выходит за рамки данной книги, поскольку они находят весьма ограниченное применение в электрохимии органических соединений



Олбери и сотр. [145, 146]. Метод заключается в ступенчатом изменении тока или потенциала на дисковом электроде. Эта теория была распространена на переменнотоковые измерения [147].

График зависимости $I_{пред}$ от $\omega^{1/2}$ (см. уравнение 3.63) может быть записан автоматически при соответствующем программировании скорости вращения [148, 149]. Более сложные методы включают потенциометрию при фиксированных отношениях $I/\omega^{1/2}$ [149, 150] и синусоидальные изменения $\omega^{1/2}$ [151 153].

### 3.5.5. Применение вращающихся дисковых электродов для изучения кинетики гомогенных процессов

С помощью ВДЭ удобно следить за уменьшением концентрации медленно реагирующих веществ (см. уравнение 3.63; $\omega^{1/2}$ = = const). Преимущество метода с использованием ВДЭ по сравнению с другими методами заключается в том, что он позволяет в той же ячейке прослеживать изменение концентрации на четыре порядка и более и одновременно с этим дает возможность получить информацию о электрохимических свойствах интермедиатов и продуктов. Превращением вещества на поверхности электрода при подобных измерениях можно пренебречь. Типичные примеры такого применения ВДЭ описаны для ряда реакций ароматических и гетероароматических катион-радикалов с различными нуклеофилами [154, 155]. Обычно эти реакции оказывались реакциями второго порядка по концентрации катион-радикала (рис. 3.29) и ингибировались неокисленным субстратом, что следовало ожидать для реакции, включающей в качестве ключевой стадии диспропорционирование радикалов. Для наглядности приведена реакция между катион-радикалом тнантрена ($Th^{+\cdot}$) и анизолом (An) (уравнения 3.73, 3.74). Соответствующее уравнение для скорости реакции имеет вид (3.75).

$$2Th^{+\cdot} \rightleftarrows Th^{2+} + Th \qquad (3.73)$$

$$Th^{2+} + An \xrightarrow{k} \text{(10)} + H^{+} \qquad (3.74)$$

(10)

$$-\frac{d[Th^{+\cdot}]}{dt} = \frac{2kK_{диспр}[Th^{+\cdot}]^2[An]}{[Th]} \qquad (3.75)$$

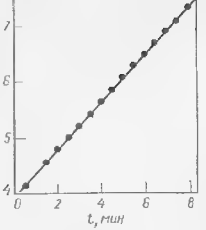



Рис 3 29 График подтверждающий второй порядок реакции катион-радикала тиантрена с анизолом в смеси $CH_2Cl_2$—$CF_3CO_2H$—$(CF_3CO)_2O$ (97 2 : 1) [154]

Однако благодаря тщательному исследованию влияния концентрации субстрата с помощью ВДЭ было обнаружено, что в знаменатель выражения для скорости реакции должен быть включен постоянный член $k_3/k_{-2}$ (уравнение 3 76); константы скорости и равновесия в этом уравнении относятся к механизму, представленному уравнениями (3.77) (3.79).

$$-\frac{d[Th^{+\bullet}]}{dt} = \frac{2k_3K_1K_2[Th^{+\bullet}]^2[An]}{k_3/k_{-2} + [Th]} \qquad (3.76)$$

$$Th^{+\bullet} + An \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (Th\text{---}An)^{+\bullet} \qquad (3.77)$$

$$(Th\text{---}An)^{+\bullet} + Th^{+\bullet} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (Th\text{---}An)^{2+} + Th \qquad (3.78)$$

$$(Th\text{---}An)^{2+} \xrightarrow{k_3} (10) + H^+ \qquad (3.79)$$

Обратимое образование комплекса между катион-радикалом и нуклеофилом на первой стадии является, по-видимому, общей чертой реакций такого типа; аналогичные стадии предполагались также для других реакций с участием ион-радикалов [125, 156].

### 3.6. Кулонометрия

Важным параметром во всех электрохимических методах является число электронов $n$, перенесенных в ходе электродного процесса. Это число может быть определено почти любым электроаналитическим методом при условии, что известны другие параметры $I_n$ (метод ЛВА; уравнение 3 80), $I$ (метод хроноамперометрии; см. уравнение 3.25), $I_{пред}$ (метод с использованием ВДЭ; см. уравнение 3.63) и $I_д$ (метод полярографии; см. уравнение 3.35).

$$I_п = 2{,}68 \cdot 10^5 n^{3/2} A c_0 D^{1/2} v^{1/2} \qquad (3.80)$$

Однако случай, когда известны все необходимые параметры в данном эксперименте, обычно является исключением из общего правила. В частности, коэффициент диффузии в растворителях, обычно используемых в электрохимических исследованиях, известен лишь для немногих соединений. Так как $n$ часто является целым числом, то во многих случаях можно задаться



его значением. Простое решение таких проблем основано на количественном сравнении методов вольтамперометрии с методами линейной развертки потенциала и хроноамперометрии [157]. Из уравнений (3 80) и (3 25) следует уравнение (3 81).

$$r = (I_п/v^{1/2})/(It^{1/2}) = 4{,}92n^{1/2} \qquad (3.81)$$

Таким образом можно определить $n$, не зная $D$ и $A$, при условии, что в обоих экспериментах использована одна и та же установка. Было найдено, что для систем с известным $n$ экспериментально полученные значения $r$ удовлетворительно согласуются с теоретическими значениями (в пределах 6 %) и составляют 4,92 для $n = 1$ и 6,96 для $n = 2$.

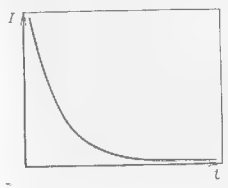
Другой метод определения $n$ — кулонометрия — основан на измерении общего количества электричества, необходимого для исчерпывающего электролиза известного количества субстрата. Кулонометрию можно осуществлять при постоянном потенциале или при постоянном токе.

При кулонометрии при постоянном потенциале общее количество электричества определяют интегрированием кривой ток—время (рис. 3.30), которая описывается уравнением (3.82) [158].

$$I = I_0 \exp[-DAt/(\delta V)], \qquad (3.82)$$

где $V$ — объем раствора

Преимущество контроля потенциала при кулонометрических опытах очевидно, однако продолжительность электролиза при этом существенно увеличивается. Достигнуть конечной точки ($c_0 = 0$ и $I = 0$) в принципе невозможно, так как для этого необходимо бесконечное время. Практически, однако, электролиз прекращают, когда ток уменьшается до значения, составляющего несколько процентов от исходного. Возникающей при этом ошибкой для практических целей можно пренебречь



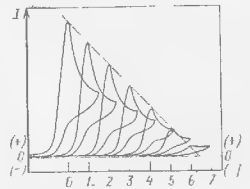




Рис 3.30 Зависимость тока $I$ от времени $t$ при электролизе при постоянном потенциале (кулонометрия)

Рис 3 31 Циклические вольтамперограммы в ходе кулонометрии при постоянном токе (25 мА) для 3,4-дифенил-1,2-тиолия (0,1 ммоль/л)

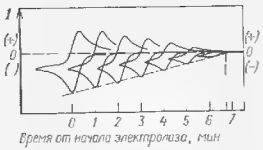
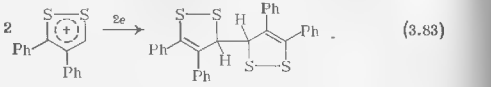


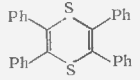

Рис. 3.32. Кривые ток — время в методе кулонометрии при постоянном токе (50 мА) для 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-дитиина (0,1 ммоль/л) после окисления в течение 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мин (кривые *1*—*7* соответственно)

Часто считают, что кулонометрия при постоянном токе менее привлекательна, чем кулонометрия при постоянном потенциале. Однако этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с кулонометрией при постоянном потенциале. Во-первых, количество электричества, пропущенное при реакции, прямо пропорционально времени электролиза и, во-вторых, используются более простые электронные приборы. Использование кулонометрии при постоянном токе в электрохимии органических соединений отстаивал Паркер [159]. Он показал, что при низкой плотности тока потенциал рабочего электрода практически остается постоянным до тех пор, пока не израсходовано 90 % субстрата. Полная конверсия ($n = 1$) 0,1 ммоль субстрата при 25 мА происходит при времени электролиза 6,44 мин. За изменением концентрации в процессе электролиза удобно следить с помощью циклической вольтамперометрии. Циклические вольтамперограммы восстановления 3,4-дифенил-1,2-дитиолия [160] (уравнение 3.83) при постоянном токе (25 мА) показаны на рис. 3.31. Экстраполяция на $I_п = 0$ даст время полной конверсии, которое в данном случае близко к предсказанному значению (6,44 мин).




(3.83)

В тех случаях, когда первичный продукт, образующийся на электроде, вступает в медленную химическую реакцию, т. е. если период полупревращения $t_{1/2}$ равен нескольким секундам, то значение $n$, определенное с помощью быстрых методов, например вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, могут отличаться от значений $n$, полученных с помощью таких медленных методов, как кулонометрия. Такое поведение наблюдалось при анодном окислении 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-дитиина (**11**) в ацетонитриле [161].




(**11**)

При циклической вольтамперометрии наблюдается обратимое окисление до катион-радикала. Вольтамперометрические



кривые отвечают всем критериям одноэлектронного окисления до устойчивого продукта, включая $I_{п(ок)}/I_{п(вос)} = 1$ и $\Delta E_п \approx$ $\approx 57$ мВ. Однако, когда была проведена кулонометрия при постоянном токе, как описано выше, то для полного окисления 0,1 ммоль соединения до продукта, электрохимически неактивного в исследуемом диапазоне потенциалов, понадобилось пропускать ток в 50 мА в течение 6,44 мин, что указывает на протекание в целом двухэлектронного процесса (рис. 3.32). Таким образом, можно получить явно противоречивые результаты из-за различия шкал времени в двух видах экспериментов (ср. также гл. 4).

## 3.7. Комбинированные электрохимические и оптические методы

### 3.7.1. Общие представления

Были предприняты попытки получить дополнительную информацию об электродных процессах, комбинируя электрохимические приемы с другими аналитическими методами. Один из наиболее удачных способов получил название спектроэлектрохимии. Он позволяет спектроскопически обнаружить и охарактеризовать интермедиаты и продукты, образовавшиеся при гетерогенном переносе электрона. Хотя сама идея об одновременном проведении электрохимического и спектроскопического эксперимента очевидна, однако только недавно удалось разработать метод спектроэлектрохимии до такой степени, что он начал оправдывать возлагавшиеся на него надежды. Основные проблемы, с которыми приходится сталкиваться в спектроэлектрохимии, — изготовление подходящих электродов и обнаружение поглощения, которое часто крайне мало, с помощью электронных устройств. Для электрохимии органических соединений и анализа механизма реакций наибольший интерес представляет поглощение в ближней УФ-области спектра. Теоретические и практические аспекты этого метода освещены в ряде обзоров [162—166]. Однако внимание исследователей все еще привлекает спектроскопия ЭПР (см. разд. 3.8). В конце 70-х годов было обращено внимание на многообещающие аспекты применения резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния для характеристики частиц, образующихся в ходе электрохимической реакции [167]. С помощью этого метода можно изучать также поверхность электрода и область раздела фаз. Читатели,

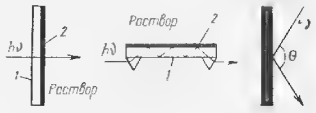



Рис. 3.33. Электроды для спектроэлектрохимии:
*а* — оптически прозрачный электрод; *б* — электрод для спектроскопии полного внутреннего отражения; *в* — электрод для спектроскопии зеркального отражения; *1* — прозрачный материал; *2* — тонкая электропроводящая пленка

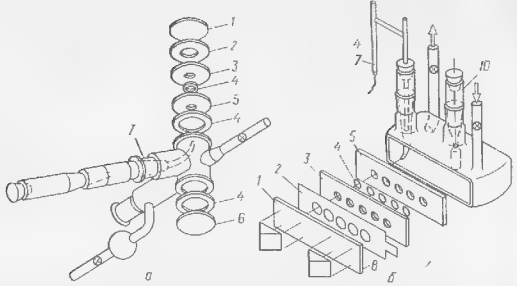


Рис. 3.34. Спектроэлектрохимические ячейки, используемые в спектроскопии пропускания [163] (*а*) и в спектроскопии внутреннего отражения [172] (*б*)

*1* — оптически прозрачный электрод; *2* — токоподвод из меди; *3* — прокладка из силиконовой резины; *4* — кольцо из фторопласта или изопрена; *5* — прокладка из фторопласта; *6* — стеклянная пластинка; *7* — электрод сравнения; *8* — стекло, покрытое оксидом олова; *9* — кольцо из резины; *10* — вспомогательный электрод

интересующиеся этими методами, могут воспользоваться ссылками на литературу, приведенными в обзорах [168—170].

Спектроэлектрохимический опыт может быть осуществлен различными способами в зависимости от типа используемого электрода. Спектроскопия пропускания, в которой анализирующий пучок света проходит через оптически прозрачный электрод (ОПЭ), отражена на рис. 3.33, *а*. Такой электрод может быть изготовлен из прозрачного материала, обычно стекла или кварца, покрытого тонкой пленкой металла, чаще всего платины или золота; используют также проводящие прозрачные материалы, например оксиды олова или индия. Интересным вариантом ОПЭ является электрод, изготовленный из проволочной сетки, имеющей от 50 до 1000 проволочек на 1 см. Прозрачность таких электродов обусловлена наличием отверстий в металлической сетке. Такой метод удобен, однако недостаток ОПЭ заключается в том, что пучок света проходит через всю ячейку, в то время как электрохимический процесс влияет только на часть раствора вблизи электрода. Этот недостаток можно частично преодолеть, используя тонкослойные ячейки, в которых длина пути света обычно меньше 1 мм. При другом решении этой проблемы используют полное отражение, наблюдающееся в том случае, когда угол, под которым пучок света направлен на тыльную сторону ОПЭ, больше критического. Так как отражение происходит на границе раздела электрод — раствор, то пучок света будет ослабляться молекулами вблизи поверхности электрода. Обычно глубина проникновения составляет $\approx 1000$ Å (100 нм). Из-за очень небольшой эффективной длины ячейки обычно используют метод полного внутреннего отражения на электроде (рис. 3.33, *б*).



Для спектроэлектрохимических исследований можно использовать также стандартные электроды, применяемые в вольтамперометрии. В этом случае пучок света зеркально отражается от поверхности электрода и дважды проходит через исследуемую область раствора, что повышает чувствительность метода. Дальнейшего увеличения чувствительности можно добиться, увеличивая угол $\theta$ почти до 180° (рис. 3.33, *в*).

Много усилий было потрачено на разработку конструкций ячеек, пригодных для использования в спектроэлектрохимии [171, 172]. Некоторые из них схематически изображены на рис. 3.34. В особых случаях возможны и другие конструктивные решения.

### 3.7.2. Проведение эксперимента и применение

Спектры устойчивых электрохимически генерированных частиц удобнее всего получать, используя тонкослойные сэндвичеобразные ячейки с оптически прозрачным электродом. Ячейки можно сконструировать таким образом, что их вместимость составит только несколько сотен микролитров, что позволяет провести исчерпывающий электролиз за несколько секунд, причем массоперенос осуществляется только путем диффузии. В качестве примера часто приводят систему катион-радикал 1,1′-дибензил-4,4′-бипиридилия — соответствующий дикатион [173]; спектры для этой системы приведены на рис. 3.35. Если выход по току составляет 100 %, то концентрацию электрохимически генерированных веществ легко определить, исходя из количества электричества, пропущенного через раствор, что в свою очередь позволяет рассчитать коэффициент поглощения исследуемого вещества.

Такого же типа ячейки можно использовать для измерения спектральных характеристик веществ, у которых гетерогенный перенос электрона протекает настолько медленно, что прямое превращение на электроде затруднительно или невозможно. В таких случаях используют переносчик электрона, способный к быстрому обмену электронами как с электродом, так и с исследуемым субстратом, т. е. проводят непрямой электролиз. Этот метод использовали при определении формальных потенциалов и чисел электронов при восстановлении цитохрома *c* и цитохром *c*—оксидазы [174]. Изменения в спектрах, наблюдавшиеся после последовательного кулонометрического генерирования всего $5 \cdot 10^{-9}$ экв (!) переносчика электронов, в данном случае катион радикала 1,1′-диметил-4,4′-бипиридилия, представлены на рис. 3.36. Другие примеры одновременного определения числа электронов $n$ методами кулонометрии и спектроскопии содержатся в обзоре [162].

Если за гетерогенным переносом электрона следует химическая стадия, упомянутые методы непригодны для регистрации спектров (за исключением случая, когда скорость химической реакции низка). Быстро реагирующие частицы можно изучать

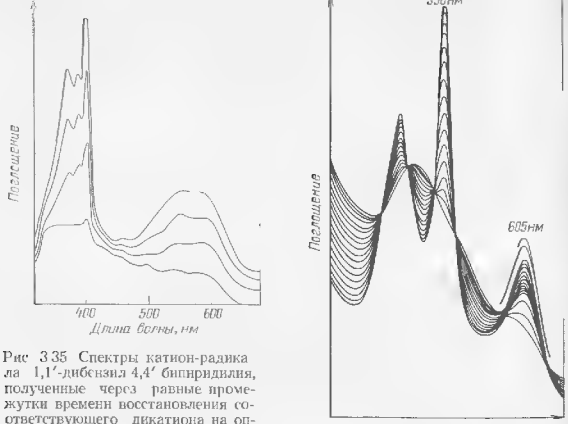


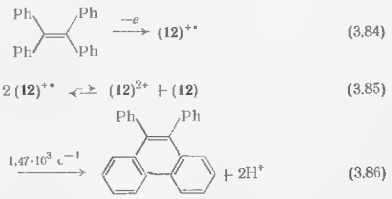

Рис 3 35 Спектры катион-радикала 1,1′-дибензил 4,4′ бипиридилия, полученные через равные промежутки времени восстановления соответствующего дикатиона на оптически прозрачном катоде из $SnO_2$ [173]

Рис 3 36. Спектрокулонометрическое титрование цитохрома *c* (17,5 мкмоль/л) и цитохром *c* оксидазы (12,5 мкмоль/л) путем восстановления катион-радикалов 1,1′-диметил-4,4′ бипиридилия

Каждый спектр записан после генерирования $5 \cdot 10^{-9}$ г-экв катион радикала [174]

спектроскопически с помощью высокоскоростной сканирующей спектроскопии или модуляционной спектроскопии. Оба метода несравненно лучше экспериментально разработаны, чем только что описанный метод спектрокулонометрии. Применение высокоскоростного сканирующего спектрометра в сочетании с вольтамперометрическим устройством описано в работе [175]. Быстрое сканирование осуществляется с помощью вибрирующего зеркала, позволяющего перекрывать спектральный диапазон, равный $\approx$400 нм, за 1 мс. Используя усреднение сигнала и управление спектрометром и системой сбора данных с помощью компьютера, можно достигнуть относительной чувствительности в $10^{-4}$ при сканировании через 5 мс [176].

Примером применения высокоскоростной сканирующей спектроскопии для определения спектральных характеристик быстро реагирующих интермедиатов может служить исследование электрохимического окисления ряда метоксифенилзамещенных олефинов [176]. Исчерпывающее окисление таких соединений в зависимости от условий реакции может привести к различным продуктам, но общим для всех путей реакции является первоначальное образование катион-радикала, который может быть идентифицирован по его спектру в видимой области. Этим же методом был обнаружен катион-радикал тетрафенилэтилена (12) [177], было найдено, что его дальнейшее превращение в 9,10-дифенилфенантрен протекает по механизму диспропорционирования (уравнения 3 84 3 85), что подтверждает предположения, высказанные на основе данных кинетики гомогенных превращений и вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде [127]




Информацию о кинетике процесса можно получить из анализа зависящих от времени спектров, используя метод многократного сканирования. Спектры, снятые с интервалами в 0,9 с при восстановлении дикатиона порфирина $(Por)^{2-}$ до монокатиона флорина $(Por\,H)^{+}$ [178] [уравнения (3.87) (3.90)] представлены на рис. 3.37. Из спектров и данных, полученных с помощью циклической вольтамперометрии, можно определить константу скорости стадии депротонирования (см. уравнение 3.90);

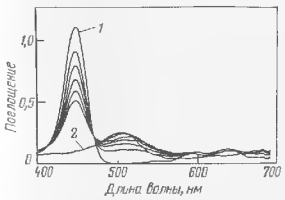



Рис 3 37 Спектры полученные с интервалами 0 9 с в ходе восстановления порфирина в 1 *M* HCl [178]

*1* — субстрат, *2* — продукт реакции

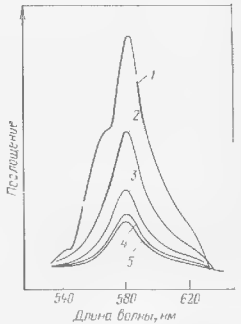



Рис 3 38 Спектры поглощения анион-радикала перилена в ДМФА, содержащем уксусную кислоту (70 ммоль/л), измеренные методом модуляции зеркального отражения при 3 (*1*), 10 (*2*), 30 (*3*), 60 (*4*) и 80 (*5*) Гц [179]

были также определены ориентировочные спектры двух интермедиатов

$$(\mathrm{Por})^{2+} + e \longrightarrow (\mathrm{Por})^{+\bullet} \qquad (3.87)$$

$$2(\mathrm{Por})^{+\bullet} + 2\mathrm{H}^{+} \rightleftarrows (\mathrm{Por})^{2+} + (\mathrm{Por\,H_2})^{2+} \qquad (3.88)$$

$$(\mathrm{Por})^{+\bullet} + e + 2\mathrm{H}^{+} \longrightarrow (\mathrm{Por\,H_2})^{2+} \qquad (3.89)$$

$$(\mathrm{Por\,H_2})^{2+} \xrightarrow{k\ 0{,}25\,\mathrm{c}^{-1}} (\mathrm{Por\,H})^{+} + \mathrm{H}^{+} \qquad (3.90)$$

Другой подход к той же проблеме заключается в модуляции потенциала электрода периодической функцией, например, синусообразной волной или импульсом. Все изменения поглощения кроме изменений, синхронизированных с модуляционной частотой, компенсируются, т. е. поглощение продуктами, образовавшимися в ходе эксперимента, почти не проявляется. Таким способом можно получить спектры анион-радикала перилена в присутствии уксусной кислоты (рис. 3.38) и катион-радикала тиантрена в присутствии воды [180]. Другим подходящим примером является окисление *N,N*-диметил-*п*-фенилендиамина; в этом случае спектроскопические данные указывают на существование как катион-радикала, так и дикатиона [181].

Если спектроэлектрохимия используется для исследования кинетики реакций, то важно точно знать скорость генерирования реакционноспособных интермедиатов, т. е. необходимо знать точное значение потенциала рабочего электрода. Выполнение этого требования становится особенно трудным при использовании оптически прозрачного электрода из-за омического падения напряжения в самом электроде. В связи с этим наиболее полезен метод ступенчатого изменения потенциала, при котором потенциал изменяется до значения, достаточно отрицательного (или положительного) для того, чтобы скорость реакции переноса электрона контролировалась скоростью диффузии. В спектроскопии пропускания поглощение $A_P$ веществом P, генерированным на электроде (уравнение 3.91) в отсутствие последующих химических реакций, описывается уравнением (3.92) [182, 183].

$$\mathrm{R} \rightleftarrows \mathrm{P} \pm e \qquad (3.91) \qquad A_P = (2\sqrt{\pi})\, \varepsilon_P c_{0(R)} \sqrt{D_R t} \qquad (3.92)$$

Если вещество P неустойчиво и исчезает в процессе эксперимента, то измеренное поглощение окажется меньше поглощения, полученного при отсутствии химической стадии. Выражения для $A_P$ были выведены для ряда различных механизмов [183]. Наиболее удобно представить результаты в виде нормированного поглощения (уравнение 3.93), равного единице, если P устойчиво, как функции безразмерного параметра

$$A_{P\,(\text{норм})} = A_P / \left[ (2/\sqrt{\pi})\, \varepsilon_P c_{0(P)} \sqrt{D_R t} \right] \qquad (3.93)$$

Рабочие кривые для механизма $ECE_{\text{гом}}$, который был предложен для реакции катион-радикала 9,10-дифенилантрацена



DPA$^{+\bullet}$ с пиридином (Py) (уравнения 3.94—3.96), представлены на рис. 3.39.

$$\mathrm{DPA}^{+\bullet} + \mathrm{Py} \rightleftarrows (\mathrm{DPA}\text{-}\mathrm{Py})^{+\bullet} \qquad (3.94)$$

$$(\mathrm{DPA}\text{-}\mathrm{Py})^{+\bullet} + \mathrm{DPA} \rightleftarrows (\mathrm{DPA}\text{-}\mathrm{Py})^{2+} + \mathrm{DPA} \qquad (3.95)$$

$$(\mathrm{DPA}\text{-}\mathrm{Py})^{2+} + \mathrm{Py} \longrightarrow [\mathrm{DPA\,(Py)_2}]^{2+} \qquad (3.96)$$

В этом методе, обычно называемом хроноабсорбометрией, регистрируют кривые поглощение — время (в данном случае для DPA$^{+\bullet}$ в отсутствие и в присутствии пиридина); исходя из этих данных строится зависимость нормированного поглощения от времени. Константы скорости оцениваются по соответствию этих данных рабочим кривым. В данном случае [184] было найдено, что экспериментальные точки хорошо укладываются на рабочую кривую для механизма $ECE_{\text{гом}}$, что и было принято как доказательство данного пути реакции. Согласно расчету константа скорости стадии C равна $1{,}86 \cdot 10^4$ л/(моль·с). При более тщательном спектроэлектрохимическом исследовании этой реакции [185] установлено, что лимитирующей стадией в зависимости от концентрации DPA$^{+\bullet}$ может быть как стадия химической реакции (см. уравнение 3.94), так и стадия гомогенного переноса электрона (см. уравнение 3.95).

На основании данных, полученных с помощью метода ЛВА [125], предположили, что скоростьопределяющей стадией этого процесса является гомогенный перенос электрона. Таким образом, следует еще раз подчеркнуть, что рабочие кривые можно надежно использовать только для того, чтобы исключить какой-либо механизм, а при доказательстве определенного пути реакции нужно проявлять большую осторожность даже при совершенном совпадении экспериментальных точек с рабочими кривыми.

По аналогии с хроноамперометрией с двойным ступенчатым изменением потенциала (см. разд. 3.3) применяли хроноабсорбометрию с двойным ступенчатым изменением потенциала [186, 187], однако практические результаты, полученные с помощью этого метода, оказались весьма незначительными; рабо-

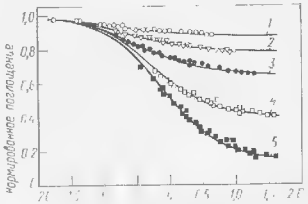



Рис. 3.39. Рабочие кривые для механизма $ECE_{\text{гом}}$ в методе хроноабсорбометрии [184].

Экспериментальные точки соответствуют реакции катион-радикала 9,10-дифенилантрацена DPA$^{+\bullet}$ с пиридином Py при соотношении $c_{Py}$ : $c_{DPA}$, равном 0,05:1 (1), 0,105 (2), 0,217 (3), 0,484 (4), 1,022 (5).

чие кривые для большого числа различных механизмов приведены в работе [188].

Спектроскопию внутреннего отражения в принципе можно использовать аналогично хроноабсорбометрии для установления особенностей механизма реакции, но до сих пор этот метод мало использовался в этих целях. В отсутствие последующих химических реакций зависимость поглощения от времени при переносе электрона, контролируемом диффузией, описывается уравнением (3.97) [163]. При $t > \approx 1$ мс это выражение упрощается и приобретает вид (3.98)

$$A_p = \varepsilon_p b c_{0(R)} \sqrt{D_R/D_p} \left[1 - \exp\left(a^2 t\right) \operatorname{erfc}\left(a\sqrt{t}\right)\right] \qquad (3.97)$$

где $b$ — коэффициент эффективности, $a = D_p^{1/2}/\delta$ ($\delta$ — толщина диффузионного слоя)

$$A_p = \varepsilon_p b c_{0(R)} \sqrt{D_R/D_p} \qquad (3.98)$$

Это упрощение возможно вследствие того, что пучок света проникает только на глубину $\approx 1000$ Å (100 нм) и вскоре после наложения потенциала профиль концентрации вблизи электрода находится по существу в стационарном состоянии, в результате чего поглощение перестает зависеть от времени

При хроноабсорбометрии со ступенчатым изменением потенциала поглощение электрохимически генерированных частиц прослеживают в ходе электрохимического процесса. Дополнительную информацию можно получить из релаксации после размыкания цепи (РРЦ), т. е из спада поглощения во времени после отсоединения рабочего электрода от потенциостата Когда электрод присоединен, существует непрерывное, хотя и затухающее образование реакционноспособных частиц, и при образовании продукта реакции возможен как гомогенный так и гетерогенный перенос электрона Однако после отсоединения электрода и прекращения образования реакционноспособных частиц протекает только гомогенный перенос электрона Спектроскопия с РРЦ подробно обсуждается в ряде работ [186, 189—191]. На рис. 3.40 представлены кривые поглощение — время, полученные при генерировании анион-радикала перилена в отсутствие и в присутствии фенола [192]. Устойчивость анион-радикала перилена в отсутствие доноров протона видна из постоянства поглощения во времени после отсоединения электрода Длительность импульса может изменяться от 100 мс до нескольких секунд. Так как средняя концентрация реакционноспособного интермедиата зависит от этого фактора, то изменение длительности импульса существенно при использовании метода РРЦ, как это показано на примере присоединения пиридина к катион-радикалу дифенилантрацена [185]. Отсоединение электрода обычно осуществляют с помощью электронного переключателя Нижний предел длительности наложенного импульса лимитирует не электронное устройство, а время, необходимое для раз



ряда двойного слоя. Однако применяя движущуюся [illegible] в сочетании со специальным диодным переключателем [192], можно частично преодолеть трудности, связанные с разрядом двойного слоя, и проводить измерения в микросекундном диапазоне

Методом численного моделирования были рассчитаны рабочие кривые для ряда механизмов реакций. Экспериментальные данные нормированы по поглощению $A_0$, измеренному в момент времени разрыва цепи; анализ механизма реакции и расчет константы скорости проводят так же, как и в случае хроноабсорбометрии со ступенчатым изменением потенциала Применение метода РРЦ можно продемонстрировать на примере упомянутого выше исследования внутримолекулярной циклизации катион-радикала тетрафенилэтилена [177]. Рабочие кривые для механизмов *ECE*, диспропорционирования и $ECE_{\text{гом}}$, а также экспериментальные точки показаны на рис. 3.41. Механизмы *ECE* и $ECE_{\text{гом}}$ невозможно отличить друг от друга таким методом, однако механизм диспропорционирования явно отличен от них. Можно сделать вывод, что этот механизм наиболее вероятен для данной реакции.

Метод РРЦ сыграл важную роль при исследовании анодного окисления 4,4′ диметоксистильбена [66] и реакции между катион-радикалом тиантрена и различными нуклеофилами [194]. В последнем случае полученные результаты подтвердили выводы, сделанные на основе данных кинетики гомогенных превращений [154].

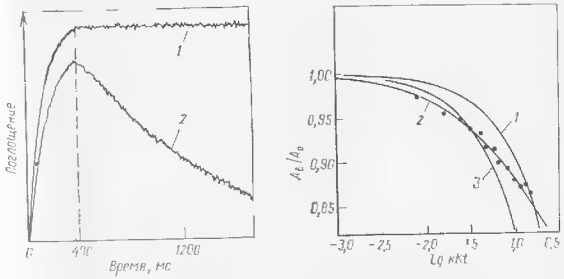



Рис 3.40 Кривые поглощение время для спектроэлектрохимического генерирования анион-радикалов перилена в ДМФА при 570 нм [192]

*1* — в отсутствие фенола, *2* — в присутствии фенола.
Пунктирной линией показан отрезок времени до размыкания цепи

Рис 3.41 Рабочие кривые для релаксации при размыкании цепи при различных механизмах

*1* — *ECE*; *2* — диспропорционирование, *3* — $ECE_{\text{гом}}$ $A_0$ — поглощение в момент размыкания цепи $A_t$ — поглощение спустя время $t$ после размыкания цепи

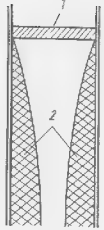


Рис. 3.42. Схема цилиндрической ячейки для спектроскопии ЭПР

*1* — кольцевой электрод *2* — зона проточного электролита, в которой распределяется образовавшийся на электроде радикал Экспериментальные точки соответствуют окислительной циклизации тетрафенилэтилена [177]

### 3.8. Спектроскопия ЭПР

Так как интермедиаты, первоначально образующиеся в ходе реакции органических веществ на электроде, часто являются радикалами, то желательно комбинировать электрохимическое оборудование со спектрометром ЭПР Главная проблема, с которой сталкиваются при создании соответствующей экспериментальной установки, возникает из-за ограничений, накладываемых на электрохимическую ячейку формой и размером резонатора. Существуют два подхода к решению этой проблемы В одном методе образование радикалов может происходить вне магнитного поля в потоке раствора, который переносит в резонатор продукты, образовавшиеся на электроде. В другом методе радикалы образуются при электролизе в маленькой ячейке, расположенной непосредственно в резонаторе. Оба метода в течение многих лет широко использовали для качественных и полуколичественных исследований

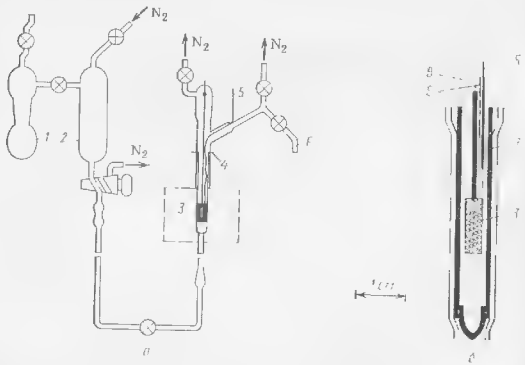



Рис. 3.43. Схема установки для электрохимического генерирования радикалов в полости спектрометра ЭПР

*1* — сосуд для удаления газов *2* — сосуд с раствором, *3* — рабочий электрод, *4* — стержень из вольфрама, *5* — электрод сравнения (серебряная проволока); *6* — слив, *7* — вспомогательный электрод, *8* — платиновая проволока; *9* — муфта из фторопласта В правой части рисунка более крупным планом показана часть установки, выделенная в левой части рисунка рамкой

[195, 196], но конструирование ячеек только начало достигать такой степени совершенства, что стало удобно проводить точные количественные эксперименты в широком диапазоне скоростей реакции [197—202].

Если для получения количественных данных используется система с потоком раствора, то условия переноса вещества должны быть такими, чтобы можно было точно рассчитать распределение радикалов в ячейке. Этого легче всего достигнуть, используя простую и вполне симметричную ячейку. Так, удовлетворительные результаты были получены [197, 198] при использовании цилиндрической ячейки, в которой электрод в виде кольца располагался заподлицо с внутренней стенкой ячейки (рис. 3.42). Резонатор находился непосредственно под электродом. Если течение достаточно медленное и поток в основном ламинарный, то можно провести математические расчеты и получить уравнения, связывающие интенсивность сигнала ЭПР со скоростью потока и с кинетическими параметрами, содержащими константу скорости. С помощью такой ячейки можно измерить константы скорости реакции второго порядка для распада радикалов, их диспропорционирования и димеризации вплоть до значений $10^8$ л/(моль·с).

Количественная оценка числа радикалов, образующихся при генерировании непосредственно в камере резонатора, осложнена неоднородным распределением тока в очень маленьких и узких ячейках, использовавшихся для этих целей [199, 203]. Разработана [199] конструкция ячейки (рис. 3.43), позволяющей осуществить точный контроль потенциала и тока, и продемонстрированы возможности, вытекающие из комбинации ЭПР-спектроскопии с электрохимическими методами, такими, как хроноамперометрия со ступенчатым изменением потенциала, хронопотенциометрия и циклическая вольтамперометрия. Последний метод использован при исследовании восстановления циклооктатетраена (рис. 3.44); была показана устойчивость анион-радикала циклооктатетраена в присутствии иона тетрабутиламмония, что ранее было предметом дискуссии [204].

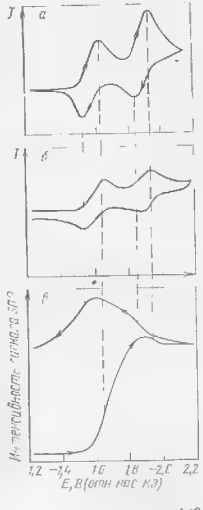



Рис. 3.44. Циклические вольтамперограммы циклооктатетраена в ГМФТА, снятые на электроде в виде висящей ртутной капли (*а*) и в ячейке для ЭПР на амальгамированном золотом электроде площадью 15 см² (*б*), и зависимость интенсивности сигнала ЭПР от потенциала (*в*), записанная одновременно с кривой (*б*) [204]

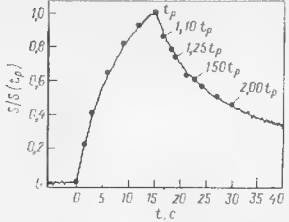
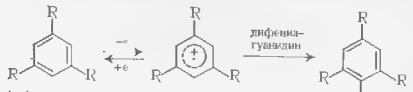



Рис 3 45 Зависимость сигнала ЭПР от времени для раствора диэтилфумарата (7,5 ммоль/л)
Продолжительность импульса тока $t_p$=15 с, $I$ 0 21 мА [201]

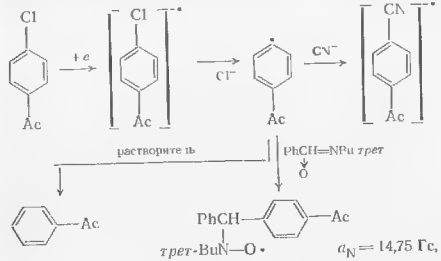
В ранних работах наиболее важным применением электрохимических методов в сочетании со спектроскопией ЭПР были идентификация и установление свойств интермедиатов и продуктов электродных реакций. Этот метод особенно важен при измерении степени протонирования ион-радикалов, участвующих в кислотно-основном равновесии. Другими методами такая информация получается с большим трудом, однако сочетание электрохимических методов со спектроскопией ЭПР часто может дать непосредственный ответ. Так было показано, что при анодном окислении 2,4,6-три-*трет*-бутиланилина (**13**), который, как и предполагали, в качестве первичного электродного продукта образуется катион-радикал [205, 206] (уравнение 3 99) В апротонном растворителе типа ацетонитрила или нитрометана катион-радикалы устойчивы, и наблюдавшиеся спектры ЭПР согласуются с обратимым одноэлектронным переносом, что следует из данных циклической вольтамперометрии. Однако при проведении электролиза в присутствии основания (дифенилгуанидина) спектр ЭПР резко изменяется, и его можно приписать нейтральному свободному радикалу, образовавшемуся при депротонировании катион-радикала




(3.99)

(**13**) R= Bu-*трет*

Одной из наиболее интенсивно исследуемых реакций в электрохимии органических соединений является реакция восстановительного расщепления связи углерод – галоген. С помощью спектроскопии ЭПР получено бесспорное доказательство того, что при восстановлении 4-иоднитробензола [207] и 4-хлорацетофенона [208] в присутствии цианид-иона образуются анион-радикалы соответствующих 4-цианоаренов. Предполагают, что эти реакции протекают через образование арильных радикалов, которые захватываются цианид-ионом (схема 3.100). Дополнительный аргумент в пользу данного пути реакции был получен из опыта со спиновой ловушкой [209, 210]; постулированный арильный радикал был захвачен *N*-оксидом *N*-бензилиден-*трет*-бутиламина, в результате чего образовался соответствующий нитроксильный радикал (ср. схему 3.100). Таким образом, предложенный механизм соответствует схеме $S_{RN}$ [211]




(3.100)

$a_N$ = 14,75 Гс, $a_H$ = 2,56 Гс

Другие примеры применения спектроскопии ЭПР в электрохимии можно найти в работах, посвященных восстановлению некоторых фосфониевых и аммониевых солей [212] и реакциям переноса электрона в ряду редокс-систем типа Вайтца [213].

Опубликовано несколько работ по исследованию кинетики реакций с использованием спектроскопии ЭПР для контроля исчезновения радикалов. Определены константы скорости реакции между $SO_2^{\cdot-}$ и органическими галогенидами [214], кривые спада использовались для получения результатов по кинетике исчезновения анион-радикалов алифатических нитросоединений [215].

Были рассчитаны [200] зависимости сигнал — время как отклик ЭПР на импульс тока для ряда реакций, включая реакцию разложения первого порядка, димеризацию ион-радикалов и реакцию сочетания ион-радикала и субстрата; с помощью соответствующих рабочих кривых могут быть рассчитаны константы скорости. Применение этого метода, очень близкого к используемому в спектроэлектрохимии пропускания, можно показать на примере восстановительной димеризации ряда активированных олефинов (рис. 3.45). Реакцию изучали с помощью различных электрохимических методов. Предполагали, что основной путь реакции включает в себя прямое сочетание двух анион-радикалов. Например, было найдено, что константа скорости реакции для диметилфумарата равна 160 ± 26 л/(моль·с). Константы скорости [в л/(моль·с)], найденные другими методами, составляли: —110 ± 20 (вращающийся дисковый электрод с кольцом —117 ± 6 (хронокулонометрия с двойным ступенчатым изменением потенциала), 160 ± 40 (циклическая вольтамперометрия). Таким образом, можно сделать вывод, что спектроскопия ЭПР в сочетании с электрохимическими методами

чает результаты, которые находятся в удовлетворительном согласии с результатами, полученными другими методами.

Следует отметить, что уширение сигналов ЭПР может быть использовано для определения констант скорости гомогенного переноса электрона [195].

### Библиографический список


1 R S Nicholson and I Shain, Anal Chem, *36*, 706 (1964)
2 R S Nicholson, ibid, *37*, 1351 (1965)
3 R S Nicholson and I Shain, ibid, *37*, 178 (1965)
4 R S Nicholson and I Shain, ibid, *37*, 190 (1965)
5 R S Nicholson, J M Wilson, and M L Olmstead, ibid, *38*, 542 (1966)
6 M. L Olmstead, R G Hamilton, and R S Nicholson J Electroanal Chem, *41*, 260 (1969)
7 L Nadjo and J M Saveant, ibid, *44*, 327 (1973)
8 C. P. Andrieux, L Nadjo, and J M Saveant, ibid, *26*, 147 (1970)
9 C P Andrieux, L Nadjo, and J M. Saveant, ibid, *42* 223 (1973)
10 L Nadjo and J M. Saveant, ibid, *48*, 113 (1973)
11 C P. Andrieux and J M. Saveant. ibid, *53*, 165 (1974)
12 F. Ammar, C P. Andrieux, and J M Saveant, ibid, *53*, 107 (1974)
13 M. Mastragostino, L. Nadjo, and J M Saveant, Electrochim Acta, *13*, 721 (1968)
14 J M Savéant, ibid, *12*, 753 (1967)
15 J M. Saveant and L. Viandllo, C R. Acad Sci, *256*, 2597 (1963)
16 S W. Feldberg, in *Electroanalytical Chemstry* (A J Bard, ed), Vol 3, Dekker, New York, 1969
17 E Ahlberg and V D Parker, J. Electroanal. Chem, *106*, 419 (1980)
18 E. Ahlberg and V. D. Parker, ibid, *107*, 197 (1980).
19 E. Ahlberg and V D Parker, ibid., *121*, 57 (1981)
20. E Ahlberg and V D Parker, ibid., *121*, 73 (1981)
21 B Aalstad and V. D Parker, ibid., *112*, 163 (1980)
22 B Aalstad and V D. Parker, ibid., *122*, 183 (1981)
23. B Aalstad, E Ahlberg, and V. D Parker, ibid, *122*, 195 (1981)
24 V. D Parker Acta Chem Scand., *B35*, 373 (1981)
25 E. Ahlberg and V D Parker, ibid, *B34*, 71 (1980)
26. N S Moe, Anal Chem, *46*, 968 (1974)
27 D D MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemustry*, Plenum, New York, 1977
28 E Ahlberg and V D Parker, Acta Chem Scand, *B34*, 91 (1980)
29 J L Sadler and A. J. Bard, J Am Chem Soc, *90*, 1979 (1968)
30 J L Mills, R E Nelson, S G Shore, and L B Anderson, Anal Chem, *43*, 157 (1971)
31 R Lines, B S Jensen, and V D Parker, Acta Chem Scand, *B32*, 510 (1978)
32 O Hammerich and V D Parker, Electrochim. Acta, *18*, 537 (1973)
33 B S Jensen and V D Parker, J Chem Soc, Chem Commun, 367 (1974).
34 B S Jensen and V D Parker, J Am Chem. Soc, *97*, 5211 (1975)
35 D Britz, J Electroanal Chem, *88*, 309 (1978)
36 R S Nicholson Anal Chem. *37* 667 (1965)
37 W T de Vries and E van Dalen, J Electroanal Chem, *10*. 183 (1965)
38 J C Imbeaux and J M Saveant, ibid., *28*, 325 (1970).
39. L. Nadjo, J M Saveant, and D Tessier, ibid., *52*, 403 (1974)
40 J M Savéant and D Tessier, ibid, *77*, 225 (1977)
41 D Garreau and J M Savéant, ibid, *86*, 63 (1978)
42 S Roffia and M. Lavadiuth, ibid, *22*, 117 (1969)
43 P E. Whitson, H W Vanden Born, and D H. Evans, Anal Chem, *45* 1298 (1973)





44 S P Perone, ibid, *39*, 309 (1967)
45 C. V. Evans and S P Perone, ibid, *39*, 309 (1967)
46 S P Perone in *Electrochemistry Calculations Simulation and Instrumentation* (J S Mattson, H B Mark, Jr., and H C MacDonald, Jr., eds), Dekker, New York, 1972, Chap 13
47 Princeton Applied Research Model 189 Selective Amplifier
48 E Ahlberg, B Svensmark, and V D Parker, Acta Chem. Scand., *B34*, 53 (1980).
49 R S Nicholson, Anal Chem, *38*, 1406 (1966)
50 H Matsuda and Y Ayabe, Z Elektrochem, *59*, 494 (1955)
51 V D Parker, Acta Chem Scand, *B34*, 359 (1980)
52 V. D Parker, ibid, *B35*, 259 (1981)
53 E. Ahlberg and V. D Parker, ibid *B35*. 117 (1981)
54 V D Parker, ibid, *B35*, 233 (1981)
55 K B Oldham, Anal Chem., *41*, 1904 (1969)
56 K B Oldham and J Spanier, J Electroanal Chem, *26*. 331 (1970)
57 K B Oldham, Anal Chem., *44*, 196 (1972)
58 M Greeness and K B Oldham, ibid, *44*, 1121 (1972)
59 M Goto and K. B. Oldham. ibid, *45*, 204 (1973)
60 J C Imbeaux and J. M. Savéant, J. Electroanal Chem, *44*. 169 (1973).
61 L Nadjo, J. M. Savéant, and D Tessier, ibid, *44*. 143 (1973)
62 C P Andrieux, J M. Savéant, and D Tessier, ibid., *63*. 429 (1975)
63 J M Savéant and D. Tessier, ibid, *65*, 57 (1975)
64 A. Ronlán, O. Hammerich, and V D. Parker, J Am Chem Soc, *95*, 7132 (1973).
65. B Aalstad, A Ronlán, and V D Parker, Acta Chem Scand., *B35*, 247 (1981)
66 E Steckhan, J Am Chem Soc. *100*, 3536 (1978)
67 B Burgbacher and H. Schäfer, ibid, *101*, 7590 (1979)
68 V D. Parker, Acta Chem. Scand., *B35*, 149 (1981)
69 R. N. McDonald, J. R January, K. J. Borhani, and M D Hawley, J Am. Chem Soc, *99*. 1268 (1977).
70 D Bethell, P J. Gatsworthy, K. I Handoo, and V D. Parker, J. Chem Soc. Chem Commun., 534 (1980)
71 V D Parker and D. Bethell, Acta Chem Scand., *B34*, 617 (1980)
72 C P. Andrieux, J. M Savéant, and D Tessier, J Electroanal Chem, *63*, 429 (1975).
73 W J Albery, *Electrode Kinetics*, Clarendon, Oxford, 1975
74 J. M Saveant and D. Tessier, J. Phys. Chem., *81*, 2192 (1977)
75 D A. Corrigan and D H Evans, J Electroanal Chem., *106*, 287 (1980)
76 L. S. Marcoux and T. J. P O'Brien, J. Phys Chem., *76*, 1666 (1972)
77 L S. Marcoux, ibid, *76*, 324 (1972)
78 C Amatore, Thèse de Doctorat d'État ès sciences physiques, Université de Paris—VII, 1979
79 C Amatore and J M Savéant, J. Elecroanal Chem., *102*. 21 (1979)
80 C Amatore and J. M Savéant, ibid, *86*. 227 (1978)
81. W. M Schwarz and I Shain, J. Phys Chem., *70*, 845 (1966)
82 W. M Schwarz and I Shain, ibid., *69*, 30 (1965)
83 W. V Childs, J. T. Maloy, C. P. Keszthelyi, and A J Bard, J Electrochem Soc., *118*, 874 (1971)
84 M K Hanafey, R. L. Scott. T H Ridgway, and C N. Reilley, Anal Chem, *50*. 116 (1978)
85 C Amatore and J. M Savéant, J Electroanal Chem., *107*, 353 (1980)
86 E Ahlberg, O Hammerich, and V. D. Parker, J Am Chem Soc, *103* 844 (1981).
87 J H Christie, G Lauer, and R A Osteryoung, J Electroanal Chem, *7*, 60 (1964).
88 F. C Anson, Anal. Chem, *38*, 54 (1966)
89 R D Grypa and J T Maloy, J. Electrochem Soc, *122*, 509 (1979)
90 B M Bezilla, Jr, and J T Maloy, ibid, *126*, 579 (1979)
91 T. Berzins and P Delahay, J Am Chem Soc, *75*, 4205 (1953)

92 W. H. Reinmuth, Anal. Chem., *32*, 1514 (1960).
93. A. C. Testa and W. H. Reinmuth, ibid., *33*, 1324 (1961)
94 M. D. Hawley and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., *10*, 376 (1965)
95 A. C. Testa and W. H. Reinmuch, Anal. Chem., *32*, 1512 (1960)
96. D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., *81*, 4145 (1959).
97. P. T. Kissinger, P. T. Holt, and C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., *33*, 1 (1971)
98 Гейровский Я., Кута Я. *Основы полярографии*: Пер. с чешск. М.: Мир 1965. 559 с.
99. L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2nd ed., Interscience, New York, 1965
100 I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, 2nd ed., Interscience, New York, 1952
101. C. L. Perrin, in *Progress in Physical Organic Chemistry* (S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, eds.), Vol. 3, Interscience, New York, 1965, p. 165
102. R. Guidelli, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Vol. 5, Dekker, New York, 1971, p. 149
103 Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ellis Horwood, New York, 1976
104 G. J. Hoytink, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (H. Gerischer and C. W. Tobias, eds.), Vol. 7, Wiley Interscience, New York, 1970, p. 221
105 M. E. Peover and J. D. Davies, J. Electroanal. Chem., *6*, 46 (1963)
106. M. Lipsztajn, T. M. Krygowski, and Z. Galus, ibid., *49*, 17 (1974)
107. A. Lasia, ibid., *102*, 117 (1979).
108. T. Fujinaga, K. Izutsu, and T. Nomura, ibid., *29*, 203 (1971)
109. P. Zuman and J. Chodkowski, Coll. Czech. Chem. Commun., *27*, 759 (1962).
110. Z. R. Grabowski and M. S. Balasiewicz, Trans. Faraday Soc., *64*, 3346 (1968).
111. O. Hammerich and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B35*, 395 (1981)
112 R. Brdička, V. Hanuš, and J. Koutecky, in *Progress in Polarography* (P. Zuman and I. M. Kolthoff, eds.), Vol. 1, Interscience, New York, 1962, Chap. VII
113. W. J. Albery and M. L. Hitchman, *Ring Disc Electrodes*, Clarendon, Oxford, 1971
114. A. C. Riddiford, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed.), Vol. 4, Interscience, New York, 1966, p. 47
115. F. Opekar and P. Beran, J. Electroanal. Chem., *69*, 1 (1976)
116 R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York, 1969.
117. S. Bruckenstein and B. Miller, Acc. Chem. Res., *10*, 54 (1977).
118. J. Newman, J. Electrochem. Soc., *113*, 501, 1235 (1966)
119 W. Marathe and J. Newman, ibid., *116*, 1704 (1969).
120. S. Bruckenstein and B. Miller, ibid., *117*, 1044 (1970)
121. Z. Galus and R. N. Adams, J. Phys. Chem., *67*, 866 (1963)
122. В. Г. Левич. *Физико химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959
123 P. A. Malachesky, L. S. Marcoux, and R. N. Adams, J. Phys. Chem., *70*, 4068 (1966).
124 G. Manning, V. D. Parker, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *91*, 4584 (1969)
125 E. Ahlberg and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B34*, 97 (1980)
126 L. S. Marcoux, R. N. Adams, and S. W. Feldberg, J. Phys. Chem., *73*, 2611 (1969).
127. U. Svanholm, A. Ronlan, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96*, 5108 (1974).
128. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов // Докл. АН СССР, 1959. Т. 126 с. 115
129. K. B. Prater and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *117*, 207, 335, 1517 (1970).



130 V. J. Puglisi and A. J. Bard, ibid., *119*, 833 (1972)
131 K. B. Prater, in *Electrochemistry. Calculations, Simulation, and Instrumentation* (J. S. Maltson, H. B. Mark, Jr., and H. C. MacDonald, Jr., eds.) Dekker New York, 1972, p. 219
132 W. J. Albery and J. S. Drury, Trans. Faraday Soc., *68*, 456 (1972)
133 V. J. Puglisi and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *119*, 829 (1972), *120*, 748 (1973).
134 G. Neubert and K. B. Prater, ibid., *121*, 745 (1974)
135 N. R. Armstrong, N. E. Vanderborgh, and R. K. Quinn, ibid., *122*, 615 (1975)
136 B. Miller and R. E. Visco, ibid., *115*, 251 (1968).
137 B. Miller, ibid., *116*, 1675 (1969).
138 S. Clarenbach, E. W. Grabner, and E. Braner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 908 (1973)
139 S. Clarenbach and E. W. Grabner, ibid., *80* 115 (1976)
140 W. J. Albery, M. D. Archer, N. J. Field, and A. D. Turner, Discuss. Faraday Soc., *56*, 28 (1974)
141 W. J. Albery, M. D. Archer, and R. G. Edgell, J. Electroanal. Chem., *82*, 199 (1977)
142. W. J. Albery, W. R. Bowen, F. S. Fisher, and A. D. Turner, ibid., *107*, 1, 11 (1980)
143 W. J. Albery, P. N. Bartlett, W. R. Bowen, F. S. Fisher, and A. W. Foulds, ibid., *107*, 23 (1980).
144 W. J. Albery, W. R. Bowen, F. S. Fisher, A. W. Foulds, K. J. Hall, A. R. Hillman, R. G. Egdell, and A. F. Orchard, ibid., *107*, 37 (1980)
145 W. J. Albery, Trans. Faraday Soc., *63*, 1771 (1967); *67*, 153 (1971).
146 W. J. Albery, J. S. Drury, and M. L. Hitchman, ibid., *67*, 161, 166, 2162 (1971)
147 W. J. Albery, R. G. Compton, and A. R. Hillman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, *74*, 1007 (1978), and references cited therein.
148. S. C. Creason and R. F. Nelson, J. Electroanal. Chem., *27*, 189 (1970)
149 B. Miller and S. Bruckenstein, J. Electrochem. Soc., *117*, 1032 (1970)
150 B. Miller, M. I. Bellavance, and S. Bruckenstein, ibid., *118*, 1082 (1971)
151 B. Miller and S. Bruckenstein, Anal. Chem., *46*, 2026 (1974).
152. K. Tokuda and S. Bruckenstein, J. Electrochem. Soc., *126*, 431 (1979).
153. Y. Kanzaki and S. Bruckenstein, ibid., *126*, 437 (1979).
154 U. Svanholm, O. Hammerich, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *97*, 101 (1975).
155 U. Svanholm and V. D. Parker, ibid., *98*, 997, 2942 (1976)
156 R. M. Wightman, J. R. Cockrell, R. W. Murray, J. F. Bunnett, and S. B. Jones, ibid., *98*, 2562 (1976)
157 P. A. Malachesky, Anal. Chem., *41*, 1493 (1969)
158 J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., *67*, 1916 (1945).
159 V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *24*, 2768 (1970)
160 C. Th. Pedersen and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 767 (1972)
161 O. Hammerich, неопубликованные результаты
162 T. Kuwana and W. R. Heineman, Acc. Chem. Res., *9*, 241 (1976)
163 T. Kuwana and N. Winograd, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Vol. 7, Dekker, New York, 1974, p. 1
164 T. Kuwana, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 858 (1973)
165 R. H. Muller, ed., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9, Wiley Interscience, New York, 1973
166 W. R. Heineman, Anal. Chem., *50*, 390A (1978)
167 R. P. van Duyne, J. Phys. (Paris) Colloq., 239 (1977)
168 J. D. E. McIntyre and W. F. Peck, Jr., Discuss. Faraday Soc., *56*, 122 (1976)
168a D. M. Kolb, ibid., *56*, 138 (1976).
168b. B. E. Conway, H. Angerstein-Kozlowska, F. C. Ho. J. Klinger, B. Mac Dougall and S. Gottesfeld, ibid., *56*, 210 (1976)
169 W. R. Heineman and P. T. Kissinger, Anal. Chem., *50*, 166R (1978), *52*, 138R (1980)

170 «Optical Studies of Adsorbed Layers at Interface» Symp Faraday Soc No 4 (1970)
171 J W Strojek and T Kuwana, J Electroanal Chem., *16*, 471 (1968)
172 N Winograd and T. Kuwana, ibid, *23*, 333 (1969)
173 E Steckhan and T. Kuwana, Ber. Bunsenges Phys Chem., *78*, 253 (1974)
174 W R Heineman, T Kuwana, and C. R. Hartzell, Biochem Biophys Res Commun., *49*, 1 (1972); *50*, 892 (1973)
175 J. W Strojek, G A Gruver, and T Kuwana, Anal Chem., *41*, 481 (1969)
176 E Steckhan and D A Yates, Ber Bunsenges Phys Chem *81*, 369 (1977)
177 E. Steckhan, Electrochim Acta, *22*, 395 (1977)
178 D L. Langhus and G S Wildon. Anal. Chem., *51*, 1134, 1139 (1979)
179 L. Ahlberg, B Svensmark, D P Parker, and V D Parker, Acta Chem Scand., *B32*, 363 (1978)
180 A. W. B. Aylmer Kelly, A Bewick, P. R Cantrill, and A. M Tuxford Discuss Faraday Soc., *56*, 96 (1974)
181 F Möllers and R Memming, Ber Bunsenges Phys Chem., *77*, 879 (1973)
182 J W. Strojek, T. Kuwana, and S W Feldberg, J. Am. Chem Soc., *90*, 1353 (1968)
183 C. Li and G S Wilson, Anal Chem., *45*, 2370 (1973).
184 H N Blount, J Electroanal Chem., *42*, 271 (1973)
185 J F Evans and H N Blount, J Phys Chem., *83*, 1970 (1979)
186 H N Blount, N Winograd, and T Kuwana, ibid., *74*, 3231 (1970)
187 T H. Ridgway, C N Reilley, and R P van Duyne, J Electroanal Chem., *67*, 1 (1976)
188 M. K Hanafey, R L Scott, T H Ridgway, and C. N. Reilley. Anal Chem., *50*, 116 (1978)
189 R F. Broman, W. R. Heineman, and T. Kuwara, Discuss Faraday Soc., *56*, 16 (1974)
190 J F Evans and H N. Blount, J Electroanal Chem., *102*, 289 (1979)
191 H N Blount and T. Kuwana, ibid., *27*, 464 (1970)
192. E. Ahlberg, J Halvorsen, and V D Parker, Acta Chem Scand., *B33*, 781 (1979).
193 J E. Davis and N. Winograd, Anal. Chem., *44*, 2152 (1972)
194. A. Dusserre and M. Genies, Bull Soc Chim Fr., I-282 (1979)
195 B. Kastening, in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (H W Nürnberg, ed.), Vol 10, Wiley, New York, 1974, p 421
196. T. M McKinney, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J Bard, ed.), Vol 10, Dekker, New York, 1977, p. 97
197 W J Albery, B A Coles, and A M. Couper, J Electroanal Chem., *65*, 901 (1975)
198 W. J Albery, A T Chadwick, B A. Coles, and N. A Hampson, ibid *75*, 229 (1977)
199 I. B Goldberg and A J Bard, J Phys. Chem., *75*, 3281 (1971) и приведенные там ссылки
200 I B Goldberg and A J. Bard, ibid., *78*, 290 (1974)
201 I. B Goldberg, D Boyd, R Hirasawa, and A J Bard ibid. *78*, 295 (1974)
202 R D Allendoerfer, G A Martinchek and S Bruckenstein, Anal Chem *47*, 890 (1975)
203 R Hirasawa, T Mukaiho, H Hasegawa, N Odan and T Maruyama, J Phys Chem., *72*, 2541 (1968) и приведенные там ссылки
204 R D Allendoerfer, J. Am Chem Soc., *97*, 218 (1975) и приведенные там ссылки
205 G Cauquis, G. Fauvelot, and J. Rigaudy, Bull Soc. Chim. Fr 4928 (1968)
206 G. Cauquis, ibid., 1618 (1968)
207 D E. Bartak, W. C. Danen, and M D Hawley. J Org. Chem., *35*, 1206 (1970).
208 G J Gores, C E. Koeppe, and D. E. Bartak, ibid., *44*, 380 (1979)



209 A. J Bard, J C Gilberg, and R D. Goodin. J. Am Chem Soc., *96*, 820 (1974)
210. E E. Bancroft, H N Blount, and E. G Janzen, ibid., *101*. 3692 (1979)
211 J F Burnett, Acc. Chem Res., *11*, 413 (1978)
212 C K White and R D. Rieke J. Org Chem., *43*, 4638 (1978)
213 S Hünig and H Berneth, Top. Curr Chem., *92*, 1 (1980)
214 B Kastening, B Gastisa—Michelcic, and J Divisek, Discuss, Faraday Soc., *56*, 341 (1974)
215 J K Dohrmann, F. Gallusser and H Wittchen, ibid. *56*, 330 (1974)

## ГЛАВА 4 СВЯЗЬ МЕЖДУ МИКРО- И МАКРОПРОЦЕССАМИ

*П. Зуман*

В этой книге, начиная с гл. 5, рассматриваются главным образом процессы макроэлектролиза с использованием относительно больших электродов и довольно концентрированных растворов реагентов. Однако следует отметить, что большая часть информации о подробном механизме протекания отдельных процессов получена на микроэлектродах. Методика таких исследований, проводимых в очень разбавленных растворах, и химические превращения бесконечно малых количеств электролизуемого раствора, уже рассматривались ранее (см. гл. 2).

Как уже было отмечено, следует проявлять чрезвычайную осторожность при использовании результатов исследования механизмов процессов на микроэлектродах (подобных процессам, описанным в гл. 2) в качестве основы для постановки соответствующих процессов в условиях макроэлектролиза. Особенно важно указать на ограниченность такого подхода читателям, интересующимся главным образом вопросами электросинтеза.

### 4.1. Факторы, определяющие различие между процессами микро- и макроэлектролиза

Несмотря на определенное сходство процессов микро- и макроэлектролиза и соответствующих им вольтамперных зависимостей, получаемые при этом результаты довольно часто сильно отличаются друг от друга. Наиболее важными факторами, приводящими к отличию результатов макроэлектролиза от результатов, предсказанных на основе эксперимента в условиях микроэлектролиза, являются следующие [1].

1. *Продолжительность реакции и условия ее проведения.* Большая продолжительность электролиза, которая необходима для получения продукта в количестве, достаточном для его выделения, способствует протеканию сопряженных или конкурирующих реакций; эти реакции обычно не играют никакой роли в течение короткого времени, необходимого для микроэлектролиза. В ряде случаев условия, благоприятствующие протеканию быстрых реакций вблизи микроэлектрода, не реализуются на

поверхности макроэлектрода. Если реакция, приводящая к образованию электрохимически активных частиц, не может эффективно идти на макроэлектроде, то в электронном переносе будут участвовать другие частицы, что приводит к иным продуктам.

2. *Поверхность электрода.* В макроэлектролизе из-за его большей продолжительности, более высоких концентраций реагентов и из-за влияния материала электродов адсорбционные явления играют более важную роль. Адсорбция может привести к блокированию поверхности, изменению относительных скоростей отдельных электродных реакций или к увеличению скорости химических реакций частиц, адсорбированных на поверхности электрода.

3. *Концентрация.* Более высокие концентрации субстрата способствуют преимущественному протеканию реакций более высокого порядка — димеризации, олигомеризации и полимеризации.

4. *Регулирование* pH. При электролизе значительных объемов водных растворов изменение pH в приэлектродном пространстве может происходить быстро и трудно поддается регулированию [2].

### 4.2. Вольтамперометрия

При выборе потенциала макроэлектрода для проведения электролиза при контролируемом потенциале часто основываются на данных вольтамперометрии, полученных с использованием микроэлектродов, в частности ртутного капающего электрода, для которого накоплено большое число экспериментальных данных [3]. Этот подход может привести к ошибочным заключениям, если вольтамперная зависимость не была предварительно получена с использованием макроэлектрода.

Вольтамперные кривые, полученные на перемешиваемом ртутном донном электроде (РДЭ) и на ртутном капающем электроде (РКЭ), часто аналогичны, однако из-за упомянутых выше факторов могут и отличаться друг от друга. Эти различия проявляются в сдвиге потенциала полуволны, изменении формы, высоты и числа наблюдаемых волн.

Значение $E_{1/2}$ необратимой волны, полученной на перемешиваемом ртутном донном электроде, может быть связано [4] с потенциалом полуволны на ртутном капающем электроде (в тех же условиях) и с толщиной диффузионного слоя (и, следовательно, со скоростью перемешивания) уравнением (4.1)

$$(E_{1/2})_{\text{РДЭ}} = (E_{1/2})_{\text{РКЭ}} + [RT/(\alpha n_a F)] \ln (1{,}349 D^{1/3} \tau^{1/6}/\delta), \qquad (4.1)$$

где $(E_{1/2})_{\text{РДЭ}}$ и $(E_{1/2})_{\text{РКЭ}}$ — потенциалы полуволн исследуемого процесса соответственно на ртутных донном и капающем электродах, $R$ — универсальная газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура; $\alpha$ — коэффициент переноса, который учитывает долю потенциала, способствующего протеканию катодного



процесса; $n_a$ — число электронов, участвующих в лимитирующей стадии процесса; $F$ — число Фарадея; $D$ — коэффициент диффузии; $\tau$ — период капания электрода; $\delta$ — толщина диффузионного слоя.

Поскольку значение $(D\tau)^{1/6}$ обычно имеет тот же порядок, что и $\delta$, можно ожидать, что потенциал полуволны необратимого процесса на донном ртутном электроде будет очень мало отличаться от значения полярографического потенциала полуволны. Например, если $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см$^2$/с, $\tau = 4$ с, а $\delta = 3 \cdot 10^{-3}$ см, разница составляет только $14/(\alpha n_a)$ мВ.

Однако различия, полученные экспериментально, иногда значительно больше, чем можно было ожидать на основании этого уравнения. Так, волна восстановления 4-триметиламмония бензальдегида в условиях, обычных для записи полярограмм на РКЭ, наблюдается при —1,06 В [5]. На маленьком ртутном донном электроде при скорости развертки 20 мВ/с волна появляется при потенциале, равном — 1,22 В (отн. нас. КЭ), в то время как на большом перемешиваемом ртутном донном электроде в потенциостатических условиях потенциал полуволны вольтамперной кривой, построенной по точкам, равен —1,36 В (отн. нас. КЭ).

В случае обратимых систем потенциалы полуволн, полученные на электродах обоих типов, описываются уравнением (4.2).

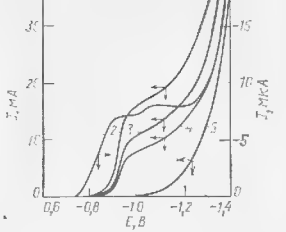
$$(E_{1/2})_{\text{РДЭ}} = (E_{1/2})_{\text{РКЭ}} - [RT/(nF)] \ln (\delta_{\text{вос}}/\delta_{\text{ок}}) \qquad (4.2)$$

где $\delta_{\text{ок}}$ и $\delta_{\text{вос}}$ — толщина диффузионного слоя для окисленной и восстановленной форм исследуемого вещества соответственно.

Можно ожидать, что разница в потенциалах полуволн процесса, протекающего на РДЭ и РКЭ, может изменяться от 0 до 0,2 В. Однако экспериментально наблюдаемая разница составляет несколько сотен милливольт, что указывает на различные механизмы протекания процесса на этих электродах. Аналогично, изменение направления электродного процесса можно ожидать в том случае, когда потенциал полуволны на донной ртути более положителен, чем потенциал полуволны на капающем электроде. То же может происходить и при $k^\circ\delta < D$ ($D/\delta = m$, см гл. 2).

Наклон обратимых волн как на ртутном капающем электроде, так и на перемешиваемом ртутном донном электроде должен определяться величиной $RT/(nF)$, а для необратимых процессов — величиной $RT/(\alpha n_a F)$. Если в достаточной мере исключить падение напряжения $IR$ в обеих системах (особенно для РДЭ), то форма волн, полученных на обоих электродах, должна быть одинакова. Любое же различие формы свидетельствует о наличии факторов, по-разному влияющих на процессы, протекающие на ртутном капающем электроде и ртутном донном электроде.

Хотя абсолютные значения высот волн на ртутном капающем электроде и ртутном донном электроде нельзя непосредственно сравнивать, можно сравнить отношения высот волн




цианоацетофенона полученные на ртутном капающем (*1*) и перемешиваемом ртутном донном (*2—5*) электродах (0,15 *M* $H_2SO_4$; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л деполяризатора)

*1* и *2* — до электролиза; *3—5* в ходе электролиза при контролируемом потенциале ($E = -1{,}05$ В от нас. КЭ) соответственно через 5, 15 и 50 мин

Потенциалы капающего и донного ртутного электродов измеряли относительно одного и того же электрода сравнения (нас. КЭ) ртутный капающий электрод был помещен в электролизер

соединений, восстанавливающихся более чем в одну стадию. Несовпадение таких отношений для этих электродов свидетельствует о том, что характер процессов, определяющих предельные токи, не одинаков.

Если на вольтамперной кривой исследуемого соединения имеется только одна волна, ее высоту полезно сравнить с высотой волны какого-либо обратимого процесса (например, с восстановлением ионов кадмия или хинона). При этом отношение высоты волны для изучаемого вещества к высоте волны для соединения, взятого в качестве стандарта, измеряют отдельно на ртутном капающем электроде и на ртутном донном электроде. Если отношения высот этих волн на указанных электродах существенно отличаются друг от друга, то, следовательно, различны и процессы, определяющие предельный ток на этих электродах.

Наконец, встречаются системы, которые дают различное число волн на указанных электродах. Иногда на ртутном капающем электроде наблюдаются две волны, а на донном — одна, и наоборот. В некоторых случаях хорошо выраженную волну получают только на капающем электроде, тогда как на вольтамперной кривой, записанной с помощью донного электрода, волна отсутствует. При восстановлении *п*-цианоацетофеиона в 0,15 *M* серной кислоте на ртутном капающем электроде на вольтамперной кривой имеются две необратимые волны: волна при более положительном потенциале соответствует четырехэлектронному восстановлению цианогруппы, а волна при более отрицательном потенциале одноэлектронному восстановлению протонированной формы *п* аминометилацетофенона, образующегося на первой стадии восстановления. При использовании ртутного донного электрода наблюдается одна волна при потенциале, приблизительно на —0,1 В более отрицательном, чем потенциал первой волны [6]. Доказано, что значение $E_{1/2}$ этой волны не зависит от концентрации электрохимически активного вещества (рис. 4 1); таким образом на измеренный потенциал полуволны не влияет омическое падение напряжения $IR$. Вероятно, эта волна отвечает первому электродному процессу, протекающему, как это предсказано теорией, в области более отрицательных потенциалов. Отсутствие второй волны при более отрицательных потенциалах (ср. кривые *2—5* и *1*) указывает на то, что восстановлению *п*-аминометилацетофенона предшествует химическая реакция, в результате которой этот электрохимически неактивный продукт первого четырехэлектронного восстановления превращается в электрохимически активную форму. В то же время количество такой формы, образующейся в условиях электролиза на донном электроде, недостаточно для того, чтобы дать заметную волну.

Различие продуктов, полученных на микро- и макроэлектродах, нередко обусловлено химическими реакциями, в результате которых первичный продукт электролиза превращается в соединение, способное подвергаться дальнейшему электролизу. Чаще всего реакция протекает слишком медленно и за время жизни одной капли электрохимически активные частицы не образуются, однако скорость этой реакции достаточна для образования заметных количеств частиц при макроэлектролизе, продолжающемся в течение нескольких минут или часов.

Простейший тип химической реакции, влияющей на результаты электролиза, — это перенос протона. Так, при восстановлении фторпреднизолона в 0,03 *M* раствора гидроксида тетраметиламмония [7] на РКЭ за волной, соответствующей разрыву связи C—F при —1,34 В, не следуют волны восстановления преднизолона. Карбанион, образующийся при разрыве связи C—F, протонируется по атому углерода медленно. В результате электролиза при контролируемом потенциале на РКЭ единственным продуктом является преднизолон.

При электролизе α-меркаптопировиноградной кислоты восстановление свободной кислоты приводит к α-меркаптоспирту, причем электронному переносу предшествует протонирование карбонильной группы [14]. В случае соответствующего карбоксилат-иона конкурируют друг с другом процессы восстановления связи C—S и CO-группы; если же ионизированным оказывается и атом серы, то восстановление образовавшегося дианиона происходит преимущественно с разрывом связи C—S. Сущность процессов, происходящих с данными частицами на ртутном капающем и ртутном донном электродах, одинакова, однако природа частиц, преобладающих на их поверхности при данном значении pH, различна. При использовании РДЭ протолитическое равновесие между электрохимически активными формами кислоты устанавливается в объеме раствора и, таким образом, процесс контролируется термодинамически, в то время как на РКЭ форма восстанавливающейся α-меркаптопировиноградной кислоты определяется скоростью протонирования, и, следовательно, процесс контролируется кинетически. Так, например, при pH 5 на РКЭ восстанавливается преимущественно CO-группа, тогда как на РДЭ этот процесс сопровождается разрывом связи C—S (на 40 %).

### 4.4. Выводы и рекомендации

При выполнении исследований, направленных исключительно на выяснение механизма электродной реакции, совершенно необходимо провести препаративный электролиз и идентификацию продуктов. Если механизм определяли на РКЭ, то и препаративный электролиз следует вести на этом электроде, используя 0,5 или 1,0 мл раствора. При изучении процесса на РДЭ препаративный электролиз необходимо проводить также на донном электроде. Только в том случае, когда доказано, что формы вольтамперных кривых, полученных на капающем ртутном и ртутном донном электродах или висящей ртутной капле, идентичны, при интерпретации процессов, происходящих на РКЭ, можно опираться на данные анализа продуктов электролиза, проведенного с использованием донного электрода.

Если целью исследования является синтез, совершенно очевидна необходимость проведения электролиза больших объемов раствора на выбранных электродах с последующим установлением строения образующихся продуктов. При выборе потенциала для макроэлектролиза следует основываться на данных вольтамперных измерений, проведенных на том же рабочем электроде.

В ряде случаев продукт, который нужно синтезировать, образуется только в полярографических условиях, но теряется при электролизе больших количеств вещества из-за протекания последующих реакций. Синтезы на ртутных капающих электродах, одном или нескольких, или на струйчатом электроде (ртуть, продавливаемая через пористый стеклянный фильтр), утомительны, требуют много времени и их невозможно превратить в макропроцессы. Проведение такого препаративного электролиза целесообразно лишь в том случае, если в результате его образуется очень редкое и ценное вещество

При электролизе, целью которого является как синтез, так и установление механизма реакции, настоятельно рекомендуется следить за изменением полярографических кривых и электронных спектров проб, периодически отбираемых в течение электролиза. Изменения формы волны и числа электронов, а также спектров могут дать полезную информацию о ходе реакции [13], а также о возможных последующих или конкурирующих реакциях.

Интенсивные исследования вольтамперных зависимостей при проведении макроэлектролизов в перемешиваемом растворе с использованием ртутного донного и других макроэлектродов особенно важны для дальнейшего прогресса электросинтеза.

#### Библиографический список


1. P. Zuman, J Polarogr. Soc., *13*, 53 (1967)
2. М. Х. Кадыров, А. И. Голубева, Л. И. Кошечкина, М. С. Шехватов, Электрохимия, *7*, 94 (1971).
3. L. Meites, P. Zuman, and E. Rupp, *CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry*, Vols. I and II (1977), Vol III (1978), Vol IV (1980), and Vol V (1982), CRC Press, Boca Raton, Fla





4. П. Делахей *Новые приборы и методы в электрохимии*: Пер. с англ. М.: Издатинлит, 1957
5. J. Rusling, Ph. D. thesis, Clarkson College, 1979
6. P. Zuman and O. Manousek, Coll. Czech. Chem. Commun., *34*, 1580 (1969).
7. H. S. de Boer, Ph. D. thesis, University of Utrecht, 1980
8. H. Lund, XIXth Congr. IUPAC, London 1963
9. Yu. Kargin, O. Manoušek, and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., *12*, 443 (1966)
10. H. Lund, Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Kl. Chem. Geol. Biol., *1*, 434 (1964)
11. O. Manoušek, O. Exner, and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *33*, 4000 (1968).
12. O. Manoušek, неопубликованные результаты
13. P. Zuman, *The Elucidation of Organic Electrode Process*, Academic Press, New York, 1969, pp. 92—100
14. M. B. Fleury and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., in press


## ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

*Х. Лунд*

### 5.1. Введение

Достоинством электрохимического метода является возможность осуществления контроля над активностью реагента — электрона. Успех или неудача эксперимента в значительной степени определяются правильным выбором условий электролиза, основанном на понимании принципов управления реакцией и учитывающем свойства различных компонентов электрохимической системы - электрохимической ячейки, электродов, растворителей, электролитов.

В классических электрохимических реакциях обычно контролировали плотность тока $j$ (А/м$^2$), вероятно, из-за того, что эту величину легко измерять и поддерживать постоянной. Долгое время почти все электрохимические реакции проводили при определенной плотности тока, несмотря на то что еще в 1898 г. Габер в своих знаменитых работах по ступенчатому восстановлению нитросоединений установил, что количественно контролируемым параметром электрохимического процесса может служить потенциал рабочего электрода.

Различие между двумя способами контроля протекания электрохимической реакции показано на рис. 5.1. Кривая *1* схематически изображает связь между током, протекающим через ячейку, и потенциалом рабочего электрода. Исходный раствор содержит два восстанавливающихся соединения или одно соединение с двумя группами, восстанавливающимися при различных потенциалах. Пока потенциал катода находится в интервале от 0 до $E_A$, перенос электрона через двойной электрический слой не происходит и, следовательно, ток через ячейку не протекает. При смещении катодного потенциала в более отрицательную область перенос электрона становится возможным, т. е. начинается восстановление более легко восстанавливающегося соединения или группы. В интервале между $E_A$ и $E_B$ с ростом потенциала ток увеличивается и при потенциале $E_B$ все молекулы, способные к восстановлению на первой стадии,

Другая возможная реакция — это ковалентная гидратация карбоильной группы. Так, при восстановлении амида изоникотиновой кислоты при pH < 1 на РКЭ в результате двухэлектронного процесса образуется пиридинкарбальдегид-4. На РДЭ процесс протекает более глубоко с переносом четырех электронов и образованием 4-гидроксиметилпиридина [8]. Считают, что причиной такого различия является процесс гидратации альдегида. Пиридинкарбальдегид-4, образующийся на РКЭ, сразу гидратируется и, поскольку в этой области pH скорость дегидратирования относительно мала, количества дегидратированных частиц недостаточно для протекания заметного фарадеевского тока на капающем электроде. Об этом свидетельствует небольшая кинетическая волна восстановления пиридинкарбальдегида-4 в данной области pH. При электролизе на ртутном донном электроде для осуществления реакции дегидратирования времени достаточно и дегидратированная форма альдегида далее восстанавливается до спирта. Поскольку потенциал восстановления пиридинкарбальдегида-4 более положителен, чем для изоникотинамида, волна восстановления альдегида сливается с первой волной и обычно наблюдают одну четырехэлектронную волну.

В реакциях другого типа участвуют радикалы и ион-радикалы, образовавшиеся в результате присоединения первого электрона. Бирадикал, образующийся при восстановлении *п*-диацетилбензола [9] в интервале pH 2—5, достаточно стабилен и поэтому на полярограмме наблюдается лишь двухэлектронная волна восстановления. Электролиз на ртутном донном электроде протекает в течение времени, достаточного для превращения бирадикала в 4-(1′-гидроксиэтил)ацетофенон. Превращение бирадикала в кетоспирт происходит в результате кислотно-основного катализа. Следовательно, при 2 > pH > 5 на РКЭ можно наблюдать также волну восстановления ацетофеиона.

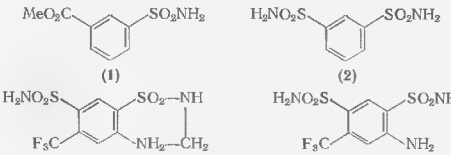
Благодаря применению более высоких концентраций и большей длительности эксперимента димеризация радикалов чаще происходит при макроэлектролизе, чем при микропроцессах. Так, диэтиламид *о*-бензоилбензойной кислоты [10] дает двухэлектронную волну восстановления на РКЭ во всем диапазоне pH, но во время электролиза при контролируемом потенциале на ртутном донном электроде потребляется только 1,65 электрона на молекулу; в качестве продукта в этом случае выделен димер. Возрастание роли димеризации может являться следствием адсорбции радикалов на донном ртутном электроде.

Различия в скоростях протонирования, отражающие изменения в процессах доставки вещества к электродам различной конфигурации, приводят к тому, что на разных типах электродов определенный продукт образуется при различных значениях pH. Например, при восстановлении изоникотиновой кислоты на РКЭ [10] наблюдается двухэлектронная волна при pH < 8, соответствующая восстановлению протонированной пиридиниевой формы изоникотиновой кислоты до пиридинкарбальдегида-4. При электролизе на донном ртутном электроде пиридинкарбальдегид-4 образуется только при pH < 6. Можно сделать вывод, что при pH > 6 скорость реакции протонирования недостаточна для поддержания нужного количества протонированной формы изоникотиновой кислоты на поверхности донного электрода, в то время как на капающем электроде вплоть до pH ≈ 8 скорость протонирования достаточно высока для превращения всей кислоты в пиридиниевую форму.



### 4.3. Кулонометрия

В некоторых случаях природа химической реакции не была установлена, однако различие в значениях числа электронов $n$, полученных по данным полярографии и по результатам макроэлектролиза, свидетельствуют о том, что реакции протекают по разным механизмам. Это можно продемонстрировать на примере неодинаковых значений $n$, полученных при электровосстановлении сульфоиамидов (1)—(4) [11] на РКЭ и РДЭ (20 см²) в боратных буферных растворах (pH 9,3):




| Соединение | $n$ (РКЭ) | $n$ (РДЭ) |
|---|---|---|
| (1) | 2,15±0,10 | 3,0±0,10 |
| (2) | 2,1±0,10 | 4,0±0,05 |
| (3) | 4,3±0,10 | 6,1±0,03 |
| (4) | 4,2±0,05 | 6,23±0,06 |

Другой причиной получения различных значений $n$ является пренебрежение поправкой на остаточный ток электролиза при использовании донного ртутного электрода. Например, при восстановлении *N*-метилсахарина ($10^{-3}$ моль/л) в растворах, содержащих 10 % ДМФА [12], на РДЭ при различных pH получены следующие значения $n$ без учета поправки на остаточный ток [$n$(РДЭ)] и с учетом такой поправки [$n_{испр}$(РДЭ)]; для сравнения приведены значения $n$ на РКЭ, полученные при тех же pH:

| pH | $n$ (РКЭ) | $n$ (РДЭ) | $n_{испр}$ (РДЭ) |
|---|---|---|---|
| 5,05 | 1,9—2,1 | 2,5—2,7 | 1,93—1,99 |
| 6,15 | 1,9—2,1 | 2,7—3,2 | 1,8—1,9 |
| 7,25 | 1,9—2,1 | 2,3—2,05 | 1,97—2,00 |

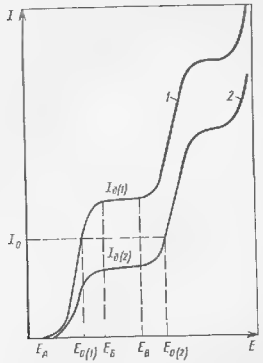



Рис. 5.1. Схематичное изображение соотношения между током и потенциалом рабочего электрода до электролиза (*1*) и в ходе электролиза (*2*) в растворе, содержащем соединение с двумя группами восстанавливающимися при различных потенциалах

$I_0$ — пропускаемый ток; $E_{0(1)}$ и $E_{0(2)}$ — потенциалы, соответствующие $I_0$. $I_{д(1)}$, $I_{д(2)}$ — предельные токи. $E_д$, $E_б$, $E_в$ — задаваемые потенциалы

восстанавливаются как только достигнут поверхности электрода. В диапазоне потенциалов от $E_б$ и $E_в$ ток ($I_д$) лимитируется доставкой восстанавливающихся соединений к катоду; в стационарных условиях он пропорционален концентрации электрохимически активного соединения.

При дальнейшем смещении потенциала электрода в область отрицательных значений становится возможным протекание второй электродной реакции. Это вызывает увеличение тока, описываемое аналогичной S-образной кривой. При еще более отрицательных потенциалах может происходить третья стадия восстановления деполяризатора или разряд фона.

Если пропускать через ячейку ток заданного значения $I_0$ [$I_0 < I_{д(1)}$], то катодный потенциал становится равным $E_{0(1)}$; и пока $I_0 < I_{д(1)}$ потенциал катода значительно ниже потенциала ($E_в$), при котором начинается вторая электродная реакция. Таким образом, в начале электролиза процесс протекает селективно. Однако в ходе электролиза концентрация деполяризатора и, следовательно, предельный ток его восстановления снижаются и через некоторое время предельный ток становится меньше заданного [$I_0 > I_{д(2)}$] (кривая *2*). В результате этого катодный потенциал неизбежно становится равным $E_{0(2)}$, т. е. потенциалу, при котором начинается вторая электродная реакция. С этого момента электролиз протекает уже неселективно.

Если второй электродный процесс (например, разряд фона) не подавляет первый, метод может быть использован в лабораторной практике (например, анодное цианирование [1] или электровосстановление с одновременным выделением водорода [2]). Однако для промышленных процессов основным требованием является высокий выход по току, при этом потери тока на разряд фона должны быть минимальны. [Выход по току — это отношение теоретического количества электричества к его фактическому количеству, затраченному на получение данного вещества (обычно выражается в процентах).]

Если потенциал электрода (с помощью специальных электронных устройств — потенциостатов) поддерживать при определенном значении, например $E_б$, то второй электродный процесс протекать не будет, и восстановление идет селективно. Ток, проходящий через ячейку, не может быть выше предельного тока, соответствующего первой электродной реакции. Следовательно, в процессе восстановления ток уменьшается и к концу реакции становится очень низким, поскольку он пропорционален концентрации электрохимически активного вещества.

Другой путь, позволяющий обеспечить постоянство потенциала электролиза, заключается в поддержании концентрации восстанавливаемого вещества, например, на уровне, соответствующем предельному току $I_{д(1)}$ (см. рис. 5.1). Периодически добавляя исходное вещество и удаляя продукт реакции, можно поддерживать ток постоянным, но меньшим, чем $I_{д(1)}$, например $I_0$, при этом потенциал будет соответствовать $E_{0(1)}$ и реакция останется селективной.

Для осуществления некоторых реакций требуется наложить более высокий потенциал, чем потенциал разряда электролита фона, что связано с необходимостью использования значительной плотности тока. При этом возникает конкуренция между реакциями восстановления субстрата и электролита фона. В таком случае выход по току может зависеть от ряда факторов — материала электрода, плотности тока, специфической адсорбции и концентрации реагирующих частиц.

Сведения, изложенные в настоящей главе и в главах 2—4, можно использовать для практического решения вопросов электролиза; некоторые из них рассмотрены ниже. В этой главе основное внимание уделено лабораторному электролизу, промышленный электролиз рассмотрен в гл. 30, однако вопросы, касающиеся конструкции ячеек, выбора электродов и многие другие, являются общими для процессов обоих типов.

### 5.2. Ячейки для электролиза

Большинство промышленных электролизеров (см. гл. 30) разработано на основе лабораторных прототипов, рассмотренных в этой главе. Ячейки, используемые в полярографии и в других электроаналитических исследованиях, описаны в ряде монографий [3—6] и здесь не обсуждаются; некоторые ячейки для ЭПР и полярографии приведены в гл. 3.

Вопросы, связанные с крупномасштабными электрохимическими процессами с участием органических соединений и электрохимическими производствами, рассмотрены в работах [7—9] и в гл. 30. Описание ячеек для топливных элементов можно найти в обзоре [10].

При конструировании ячейки для электролиза приходится решать такие вопросы, как распределение потенциала на рабочем электроде, расположение электрода сравнения, омическое сопротивление цепи, массо- и теплоперенос, необходимость диафрагмы или же герметичности системы.

**Распределение потенциала.** Необходимо, чтобы градиент потенциала был равномерно распределен по всей поверхности электрода, обеспечивая равномерное распределение плотности тока и, тем самым, одинаковую концентрацию деполяризатора на различных участках поверхности электрода. (Термин «деполяризатор» был введен Гейровским [11] для обозначения вещества, получающего или отдающего электроны на электроде.) Этого достигают двумя способами, используя либо цилиндрические электроды, расположенные концентрически, либо параллельно расположенные плоские электроды одинакового размера. Следует подчеркнуть, что ток протекает лишь между поверхностями электродов, обращенными друг к другу, поэтому в первом случае рабочей является только одна сторона каждого электрода. Во втором случае рабочий электрод можно поместить между двумя противоэлектродами; такая конструкция особенно целесообразна, когда рабочий электрод изготовлен из дорогого материала, а противоэлектроды — из более дешевого, как, например, при проведении реакции Кольбе [12].

Особые проблемы возникают при использовании ртутных электродов. В этом случае труднее работать с электродами необходимой симметрии, поскольку при перемешивании ртутной поверхности нарушается равенство расстояния между ртутным катодом и анодом. Это приводит к возникновению неодинакового по всей поверхности электрода градиента потенциала и к неравномерной поляризации электрода (см. ниже).

Иногда, особенно в лабораторных ячейках, через которые пропускают только небольшой ток, для удобства работы можно пренебречь симметричным расположением электродов; так, например, поступают при изготовлении H-образных ячеек.

**Расположение электрода сравнения.** Теоретическими исследованиями и экспериментальными измерениями потенциала рабочего электрода показано, что равномерное распределение потенциала возможно только в случае концентрических электродов с одинаковой поверхностью [13, 14]. Таким образом, ни одна из широко распространенных асимметричных H-образных ячеек с ртутными электродами в действительности не может работать при постоянном потенциале всей поверхности электрода. Специальные измерения в опытах по электровосстановлению [14, 15] показали, что потенциалы участков поверхности электрода, расположенных ближе к диафрагме, имеют более отрицательные значения, чем потенциал, который задают при помощи электрода сравнения, находящегося у удаленной от диафрагмы поверхности ртутного катода. Это различие, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом тока. При использовании перемешиваемых донных электродов расстояние между кончиком электрода сравнения и поверхностью ртути изменяется вследствие неравномерности перемешивания. При этом измеряемая разность потенциалов включает переменную составляющую, обусловленную омическим падением напряжения ($IR$) в растворе. Это явление



ограничивает точность работы потенциостата, который должен реагировать на малейшие изменения контролируемого потенциала. Практически электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) обычно осуществляется в более или менее узкой области потенциалов около некоторого среднего значения [16]. Как замечено Харраром и Шейном [13]: «Если распределение потенциала известно лишь приблизительно, лучше всего расположить электрод сравнения как можно ближе к поверхности рабочего электрода по линии, определяющей минимальное расстояние между рабочим электродом и противоэлектродом». Следовательно, электролиз при контролируемом потенциале — это электролиз, при котором потенциал рабочего электрода поддерживается в определенных пределах. Из опыта автора настоящего обзора следует, что для селективного электролиза необходимо, чтобы значения полярографических потенциалов полуволн двух электродных реакций различались на 0,15 –0,2 В.

**Омическое сопротивление.** По ряду причин желательно, чтобы электролитическая ячейка имела низкое омическое сопротивление; его можно обеспечить за счет малого расстояния между анодом и катодом, большой поверхности электрода, компактной ячейки и диафрагмы с низким сопротивлением. Описана [17] ячейка, в которой расстояние между анодом и катодом составляло 0,1—0,2 мм, хотя обычно это расстояние бывает большим. Развитую электродную поверхность можно создать за счет системы из нескольких электродов; дальнейшим развитием этого направления является псевдоожиженный электрод (см. гл. 30).

В лабораторной практике нередко возникает проблема электроосмоса, особенно при работе в неводных растворителях, имеющих высокое сопротивление. Перетекание электролита через диафрагму (чаще из анодного пространства в катодное) зависит прежде всего от напряжения, приложенного к ячейке [18, 19] и, следовательно, от сопротивления. На практике довольно трудно предсказать, когда перетекание будет иметь место и насколько значительным оно окажется.

**Диафрагма.** Реакция на противоэлектроде, а также продукты этой реакции могут мешать образованию целевого продукта или протеканию реакции на рабочем электроде. Поэтому очень часто, особенно при исследовании процессов восстановления, возникает необходимость разделения анодного и катодного пространства диафрагмой, не препятствующей прохождению тока, но предотвращающей смешение анолита и католита. Ячейки такого типа называют ячейками с диафрагмами

Ячейка без диафрагмы проще по конструкции и ее омическое сопротивление ниже, поэтому диафрагму следует применять лишь там, где это необходимо. В некоторых случаях смешение католита и анолита можно значительно уменьшить простым напрессовыванием пористого материала, например поропласти-

ренос [20].

**Массоперенос.** В небольших ячейках необходимый массоперенос обеспечивается перемешиванием с помощью механической или магнитной мешалки. В промышленном электролизе реагент прокачивают насосом между электродами, что позволяет наиболее удобно располагать электроды, а также использовать высокие плотности тока.

Особый вид массопереноса происходит при работе с фитильными (пленочными) электродами [21] и пенящимися электролитами [22]. В первом случае явление «наползания» некоторых реагентов на электродную поверхность используют для их доставки к рабочему электроду. Второй способ полезен при электролизе газообразных веществ. Газ, выделяющийся на рабочем электроде, обеспечивает энергичное перемешивание раствора. Перемешивание газовыми пузырьками можно осуществить, используя пористые электроды и избыток газообразного деполяризатора.

**Теплоперенос.** Для отвода тепла, выделяющегося при электролизе, ячейку следует поместить в охлаждающую баню или снабдить водяной рубашкой, можно также расположить в ячейке охлаждающий змеевик. Эти устройства используют для проведения электролиза при постоянной температуре. В больших электролизерах с металлическими электродами применяют полые электроды, внутри которых циркулирует вода. Однако часто целесообразнее прокачивать электролит через наружный теплообменник, как это делают в проточных электролизерах.

**Герметизация системы.** Открытую ячейку использовать проще, однако нередко необходимо обеспечить герметизацию системы, например, чтобы исключить попадание кислорода или воды, обеспечить проведение процесса при высоком давлении, а также в том случае, если в реакции участвуют ядовитые вещества.

Обычно кислород достаточно хорошо удаляется из раствора при пропускании через этот раствор инертного газа. Однако если необходимо обеспечить отсутствие даже следов кислорода, работу следует проводить в вакуумной системе с использованием ячеек соответствующей конструкции.

**Объемный выход по току.** Объемный выход по току — это количество целевого продукта, получаемого в единицу времени с единицы объема электролизера. Это важный экономический показатель процесса (см. гл. 30). Для лабораторных ячеек такой показатель не имеет большого значения, но если процесс, проводимый в ячейке, предназначен для дальнейшего промышленного использования, о нем следует помнить.

Конструкция любой ячейки представляет собой компромисс между различными предъявляемыми к ней требованиями, и почти каждая группа исследователей, занимающихся электросинтезом органических соединений, предпочитает самостоятель-



по решать проблему конструирования идеальной ячейки. Следует помнить, что протекание тока через ячейку всегда сопровождается одновременно двумя электродными процессами: окислением на аноде и восстановлением на катоде. С экономической точки зрения выгодно, чтобы оба процесса приводили к получению полезных продуктов. Обычно это трудно осуществить в чисто органических системах; однако в принципе восстановление органического соединения легко можно сочетать с выделением хлора или кислорода на аноде, а окисление этого соединения — с получением водорода или амальгамы натрия на катоде. В лабораторных исследованиях обычно все внимание сосредоточено только на процессе, протекающем на рабочем электроде. Этот процесс проводят таким образом, чтобы продукт (или продукты), образующиеся на противоэлектроде, не мешали протеканию исследуемой реакции, не влияли на состав среды или на электрод. Так, в неводных средах в качестве противоэлектрода был предложен водородный электрод [23].

Конкретная конструкция ячейки зависит от типа и числа электродов, принципа ее действия и размеров, а также от характера исследуемого процесса. В том случае, когда известны конкретные параметры электродной реакции, часто используют более простую ячейку с двумя электродами и минимумом дополнительных устройств для проведения данной реакции. Однако для исследовательской работы целесообразно иметь более гибкую конструкцию со многими приспособлениями, позволяющую выполнять разнообразные эксперименты в одной ячейке. Полезно также (особенно для катодных процессов) иметь такую ячейку, в которую можно поместить электрод сравнения и устройство для контроля pH [24].

В дальнейшем эти вопросы будут более подробно рассмотрены на конкретных примерах. Дополнительную информацию можно найти также в книгах [25—28]. Сравнительные характеристики некоторых типов ячеек при проведении в них определенной реакции (окисление органических анионов) приведены в работе [29].

#### 5.2.1. Ячейки с плоскими электродами

В «классической» препаративной электрохимии и в большинстве исследовательских работ используют плоские электроды отчасти из-за простоты контроля различных параметров на этих электродах, а отчасти из-за того, что при электролизе в лабораторных условиях объемный выход по току не является определяющим фактором.

##### (*1*) *Непроточные ячейки*

**Ячейки без диафрагмы.** Самая простая ячейка для электролиза состоит из сосуда, содержащего проводящий раствор исходного вещества, в который помещены два электрода, соеди-

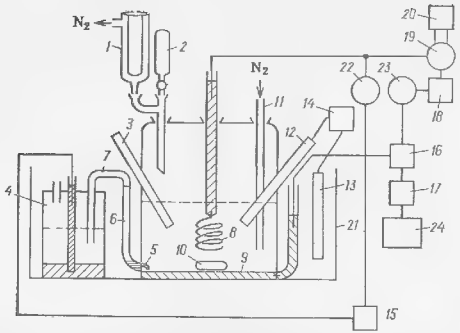



Рис 5 2 Аппаратура для электролиза [37]

*1* — холодильник, заполненный ацетоном с твердым диоксидом углерода; *2* - капельная воронка, *3* - термометр, *4* насыщенный каломельный электрод; *5* - жидкий проводящий контакт, *6* — насыщенный водный раствор KCl; *7* — мостик из агар агара, на сыщенного KCl, *8* — платиновый анод, *9* ртутный катод *10* — магнитная мешалка, *11* трубка для ввода $N_2$, *12* — стеклянный электрод; *13* — электрод сравнения, откалиброванный по температуре; *14* — pH метр, *15* вакуумный вольтметр; *16* — источник постоянного напряжения; *17* — стабилизатор *18* — ртутный кулонометр; *19* — стандартное сопротивление (1 Ом); *20* — самописец, *21* — термостат; *22* — вольтметр, *23* - амперметр; *24* источник переменного тока

ненные с источником постоянного тока. Обычно сосуд изготовляют из какого-либо твердого химически стойкого материала, например стекла; внутренняя стенка сосуда может быть изготовлена из проводящего материала и может служить одним из электродов. Бездиафрагменные ячейки обычно используют в тех случаях, когда продукты электродных реакций не реагируют на другом электроде и не взаимодействуют между собой. Примером такой реакции является «классический» электросинтез Кольбе, успешно осуществляемый в чрезвычайно простой ячейке «стаканного типа».

Твердые электроды можно использовать в виде проволоки, стержней, полос, пластин или сетки, а жидкие (например, ртуть) можно поместить на дно сосуда; материалы для электродов рассмотрены в разд. 5.4. Расстояние между электродами следует поддерживать минимально возможным для уменьшения омического сопротивления ячейки и, следовательно, для уменьшения выделения тепла при пропускании тока через ячейку. Для увеличения рабочей поверхности можно соединить параллельно несколько электродов [30], так же, как в обычной аккумуляторной батарее ящичного типа. Если при электролизе на поверхности электрода может образоваться пленка (например, при электросинтезе Кольбе), оба электрода лучше всего изготовить из платины и для очистки поверхности периодически менять направление тока [31] или использовать пульсирующий ток [32, 33].



В более сложных электрохимических экспериментах часто рекомендуют применять герметичную ячейку [34] с приспособлениями для работы в инертной атмосфере, или вакууме [35], ячейку для работы под давлением, ячейку, снабженную обратным холодильником или приспособлениями для анализа газообразных продуктов; кроме того, ячейка обычно должна иметь мешалку и термометр. Для проведения электролиза при контролируемом потенциале, т. е. для поддержания постоянного значения потенциала рабочего электрода с помощью потенциостата, необходим электрод сравнения, который должен находиться на минимальном расстоянии от поверхности рабочего электрода [36]. Однако в бездиафрагменных ячейках электроды сравнения применяют редко. Следует подчеркнуть, что ЭКП можно проводить без использования трехэлектродной системы и потенциостата; для этого в ходе электролиза при постоянном токе необходимо поддерживать достаточно высокую концентрацию электрохимически активного вещества или добавлять в электролит другую редокс-систему, способную взаимодействовать с исследуемым веществом, отдавая или принимая электроны (см. гл. 26, 27). Электроды сравнения различных типов рассмотрены в специальном разделе.

Ячейка без диафрагмы для восстановления при контролируемом потенциале в атмосфере азота изображена на рис. 5.2; она предназначена для гидродимеризации акрилонитрила [37].

Электрохимическое фторирование органических веществ обычно проводят в ячейках без диафрагмы с несколькими чередующимися катодами и анодами [38—40]. Коррозионная активность HF как среды требует специальных технологических решений (см. гл. 24).

**Ячейки с диафрагмами.** *Н-образные ячейки.* Ячейка такого типа обычно состоит из двух сосудов, расположенных рядом и сообщающихся друг с другом через диафрагму. Конкретная конструкция определяется типом используемых электродов и диафрагм. Прототипом ячеек с ртутными электродами является хорошо известная ячейка Лингейна [41], предназначенная для работы по трехэлектродной схеме и впоследствии усовершенствованная Пастернаком [42]. На рис. 5.3 представлена разновидность этой ячейки, которую легко может изготовить квалифицированный стеклодув из обычных стеклянных заготовок; такую ячейку в течение нескольких лет использовал в своей

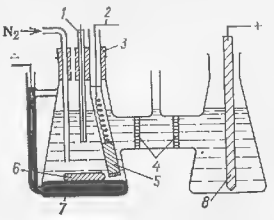



Рис. 5.3. Ячейка для полумакроэлектролиза [44].

*1* — ртутный капающий электрод, *2* — электрод сравнения — Ag/AgCl; *3* — резиновая пробка; *4* — фильтры G4; *5* — пробка из агар-агара; *6* — магнитная мешалка; *7* — ртутный катод; *8* — графитовый анод

лабораторий автор настоящей главы [43, 44]. Ячейку можно применять и для работы с твердым электродом, а при работе в неводной среде отделение рабочего электрода можно сделать герметичным с помощью стандартного уплотнения. Целесообразно снабдить ячейку ртутным капающим электродом (РКЭ), позволяющим следить за изменением концентрации электрохимически активных частиц в ходе электролиза. Поверхность ртутного электрода постоянно обновляется путем перемешивания с помощью магнитной мешалки, одновременно перемешивается и весь раствор. В среднее отделение ячейки, а также в носик электрода сравнения можно поместить пробку из агар-агара [30, 42, 43], однако это целесообразно только при работе в водной среде; часто более удобно использовать во всех отделениях ячейки один и тот же раствор. Аналогичная ячейка описана в работе [45]; она имеет два средних отделения и пропеллерную мешалку, как это было принято в первоначальных конструкциях [41, 42], которые для отделения ртути снабжались пробочным краном. Удобная конструкция стеклянной неразъемной ячейки Н-образного типа предложена Пелтье с сотр. [46]. Простая Н-образная ячейка без каких-либо специальных устройств сконструирована Рифи [47], а также Меткалфом и Уитпеком [48]. Разъемную Н-образную ячейку с мембранной диафрагмой предложил Аллен [25]. В герметичных ячейках для выравнивания давления в системе желательно, чтобы анодное и катодное пространства сообщались над уровнем раствора [49, 50].

При работе в неводных средах в основном используют Н-образные ячейки с плоскопараллельными электродами одинаковой площади, вследствие чего достигается равномерное распределение тока. Пример такой ячейки, снабженной электродом сравнения, приведен на рис. 5.4. Малое межэлектродное расстояние позволяет работать в средах с низкой электропроводностью.

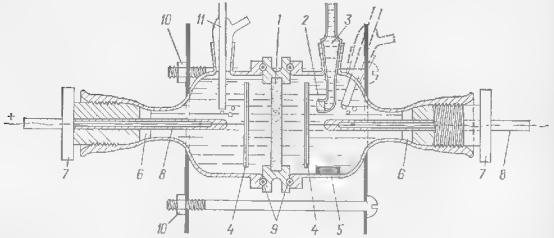



Рис. 5.4. Ячейка для электролиза

*1, 2* — пористые стеклянные диски, *3* – электролитический ключ к электроду сравнения *4* — платиновые сетки. *5* — магнитная мешалка (в тефлоне); *6* — тефлоновая прокладка *7* — завинчивающиеся пробки; *8* — стеклянная трубка· *9* — притертые стеклянные поверхности; *10* — зажимные винты, *II* — трубка для ввода газа



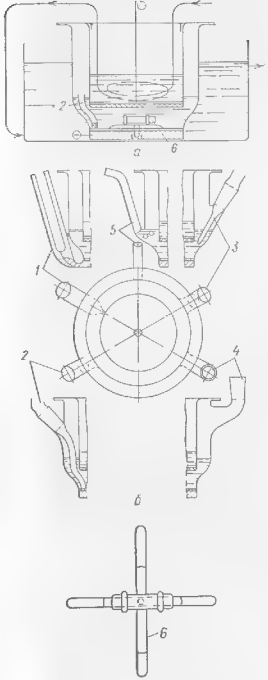



Рис. 5.5. Ячейка с ртутным катодом [вид спереди (*а*), вид сверху (*б*)] [16]

*1* — ввод для катода; *2* — электрод сравнения (нас. КЭ), *3* — термометр, *4* — отверстие для обратного холодильника; *5* - трубки для ввода газа; *6* — крестовидная магнитная мешалка [16]

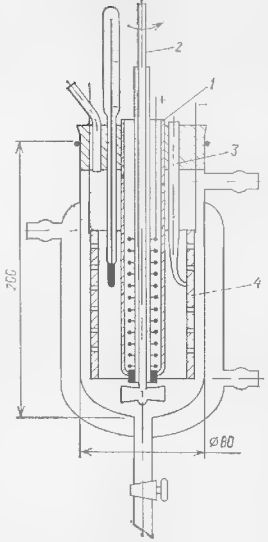



Рис. 5.6 Электролизер с диафрагмой [59]

*1* — диафрагма, *2* — мешалка, *3* - электролитический мостик; *4* — катод

Аналогичную конструкцию использовали Сугино с соавт. [51]. Специальная разъемная ячейка с полыми латунными электродами (для термостатирования) и вертикальной магнитной мешалкой описана Шульцем и Стробелем [52].

*Цилиндрические ячейки.* Из вышесказанного ясно, насколько трудно создать препаративную ячейку с совершенно однородным распределением тока и потенциала, особенно при использовании ртутного электрода, где чрезвычайно сложно выполнить условие параллельности электродов с одинаковой поверхностью

конструкция их ячейки схематически изображена на рис. 5.5 Особое внимание здесь уделено вопросу обновления поверхности ртутного электрода при минимальном изменении расстояния от электрода сравнения. Это достигается путем закрепления магнитной мешалки в крестовидную тефлоновую обойму, вращающуюся с умеренной скоростью вокруг короткой оси в центре дна ячейки. Охлаждающий змеевик в анодном пространстве обеспечивает постоянную температуру. Такие ячейки удовлетворительно работают при силе тока до 3 А в хорошо проводящей водной среде.

Описана [53] многоцелевая ячейка подобного типа, которую можно сконструировать и из более простых составных частей [54]. Ячейка для препаративного электролиза 0,1—1 моль вещества с проточным анолитом описана Иверсеном и Лундом [55]. Простая цилиндрическая ячейка использована Хорнером и Ментрапом [56] для восстановления четвертичных солей; в этом случае не было необходимости в применении электрода сравнения, анолитом служила обычная водопроводная вода, подаваемая насосом. Несколько иные конструкции ячеек приведены в работах [25—27].

Если рабочий и вспомогательный электроды твердые, их можно изготовить в виде концентрических цилиндров, разделенных цилиндрической диафрагмой. Описано несколько ячеек таких конструкций. Ячейка, предложенная советскими учеными [57—59] (рис. 5.6), имеет ось для пропеллерной мешалки, проходящую через подшипник во внутреннее отделение ячейки. Эта ячейка снабжена электродом сравнения и краном, позволяющим легко сливать отработанный раствор.

На тех же принципах основана ячейка упрощенного типа, разработанная Макмилланом [60]. Сходные конструкции (также без электрода сравнения) использованы Изгарышевым и Петровой [61], а также Кондитом [62]. Стеклянная ячейка, предназначенная специально для окисления в органической среде, описана Барри и Коки [63].

Для увеличения массопереноса раствор обычно перемешивают, но можно поступать иначе: заставить рабочий электрод вращаться [64—69] или вибрировать [17]. Вращение электрода удобно применять в лабораторных ячейках, менее удобно — в промышленных электролизерах.

### *(2) Проточные ячейки*

Непроточную ячейку можно легко превратить в проточную ячейку, снабдив ее выносным змеевиком с насосом для циркуляции электролита; это позволяет пропускать через ячейку большие объемы электролита и деполяризатора. Можно также оборудовать ячейку наружным теплообменником. Однако все это не вносит принципиальных изменений в конструкцию ячейки, а лишь увеличивает ее объем.



В ячейках непрерывного действия должны быть предусмотрены высокое значение отношения площади поверхности электрода к объему электролита, наличие системы подачи реагентов и, что особенно важно, устройство для непрерывного удаления продуктов электролиза и поддержания постоянным состава электролита. В лабораторных условиях непрерывную обработку раствора осуществлять неудобно, поэтому для небольших проточных ячеек в контур циркуляции электролита включают дополнительный резервуар; при работе в циклическом режиме это позволяет получать большие количества целевых продуктов и облегчает переход к более крупным электролизерам Крупные электролизеры и их промышленное применение рассмотрены в гл. 30.

**Ячейки без диафрагмы.** Простая ячейка для лабораторного электролиза больших количеств органических веществ изображена на рис 5.7; такая концентрическая капиллярная щелевая ячейка была использована для многих анодных реакций [70]. Катод представляет собой трубку из нержавеющей стали (толщина 2 мм, внутренний диаметр 44 мм, длина 300—500 мм), анод — цилиндрический графитовый стержень (диаметр 40 или 43 мм); расстояние между катодом и анодом — 0,5 или 2 мм.

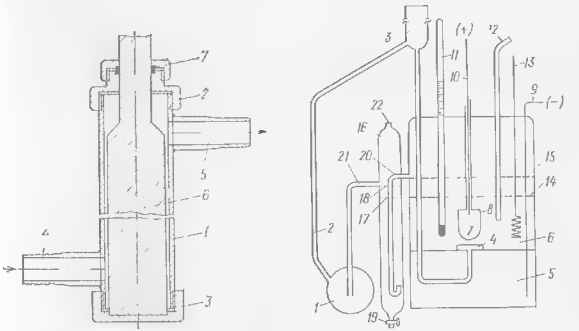



Рис. 5 7. Поперечный разрез концентрической капиллярной щелевой ячейки [70а]:

*1* — катод, *2*, *3* — держатели анода; *4*, *5* — отверстия для входа и выхода электролита, *6* — анод, *7* — прокладка из силиконовой резины

Рис 5 8 Схематическое изображение лабораторной ячейки непрерывного действия [72]

*1* — нагреватель; *2* — подающая трубка, *3* — конденсатор, *4*, *17* — диспергаторы. *5* — катод (если используют Hg); *6* *7* — катодное и анодное пространства соответственно, *8* — диафрагма, *9* *10* — катодный и анодный контакты соответственно *11* — термометр, *12* трубка для введения добавок кислоты, *13* — мешалка *14*, *17* — уровень водной фазы электролита *15*, *18* уровень неводной фазы электролита: *16* — промывной сосуд *19* кран *20*, *21* — сливные трубки; *22* отверстие для подачи воды

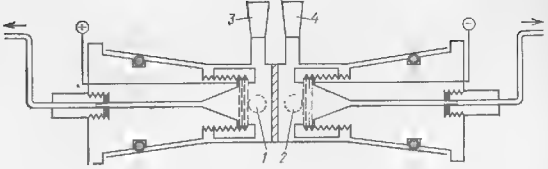



Рис. 5 9. Ячейка непрерывного действия с пористыми электродами [73]
*1, 2* — отверстия для подачи электролита; *3, 4* — отверстия для электрода сравнения

Раствор подается насосом через входное отверстие *4* и вытекает из ячейки через отверстие *5*.

**Ячейки с диафрагмой.** Непроточную ячейку с диафрагмой, работающую в периодическом режиме, несложно переоборудовать для проведения непрерывных процессов. Так, непроточная ячейка, изображенная на рис. 5.8, снабжена несложными устройствами, позволяющими вести непрерывный процесс гидродимеризации акрилонитрила в лабораторных условиях. (Следует отметить, что в этом случае акрилонитрил одновременно выполняет функции экстрагирующего вещества для продукта реакции).

Фильтропрессные ячейки, состоящие из чередующихся пластин и рам, здесь не рассматриваются, поскольку они подробно описаны в гл. 30; следует отметить лишь, что пластинчатые электроды таких ячеек можно сделать биполярными, если объединить их в блок, одновременно используя ионообменные диафрагмы.

В ячейке, изображенной на рис. 5.9, использованы пористые электроды. Для создания оптимальных условий реакции скорость потока можно регулировать. В качестве электродов применяют пористую медь (при необходимости ее можно амальгамировать) или пористый графит (угольный войлок).

В конструкции, схематически изображенной на рис. 5.10, имеются два проницаемых для жидкости сетчатых электрода, пространство между которыми целиком заполнено твердым полиэлектролитом (катионообменная мембрана в $H^+$-форме). Поскольку практически весь ток через ячейку переносится мембраной, в такой ячейке можно осуществлять электролиз низкопроводящих жидкостей, и наличие фонового электролита

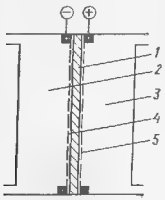



Рис 5 10 Ячейка с сетчатыми электродами, прижатыми с двух сторон к твердому полиэлектролиту [17]
*1* - ионообменная мембрана, *2, 3* — катодное и анодное пространства соответственно, *4* — катод, *5* — анод



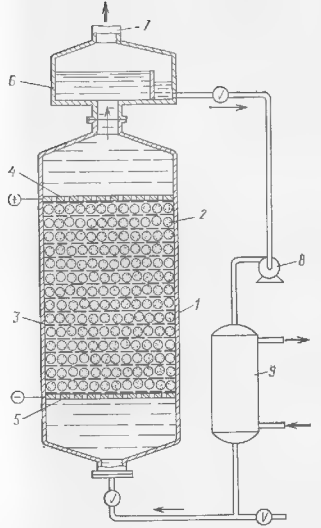



Рис. 5.11. Схематическое изображение реактора с биполярным насыпным электродом [74]
*1* — корпус, *2* — биполярные гранулы, *3* - сепараторы; *4* — замыкающая анодная пластина; *5* — замыкающая катодная пластина; *6* — напорный бак; *7* — газоотвод; *8* — насос, *9* — теплообменник

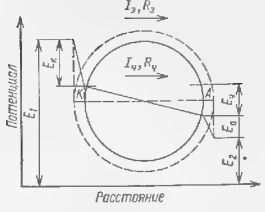



Рис. 5.12. Распределение потенциала в биполярной частице [74]
*A, K* — анодная и катодная зоны соответственно; $I_э$, $R_э$ — ток и сопротивление электролита, $I_ч$, $R_ч$ — ток и сопротивление частицы; $E_1$ и $E_2$ - потенциалы в электролите; $E_A$, $E_K$ — анодный и катодный потенциалы; $E_ч$ — омическое падение напряжения в частице

как в анодном, так и в катодном пространствах, в принципе, необязательно [17, 71]. Конструкции ячеек такого типа рассмотрены в гл. 30.

#### 5.2.2. Ячейки с объемными электродами

В таких ячейках электроды биполярны; одна сторона электрода служит анодом, другая — катодом. Это можно осуществить различными способами, например, в виде сборной капиллярной щелевой ячейки («ячейка Бека — Гутке») [17, 75], ячейка типа «Рулет» [76], а также в ячейках с насыпными и псевдоожиженными электродами [74, 77—81] (см. гл. 30).

В этом разделе рассмотрены некоторые основные вопросы, касающиеся биполярных электродов; в качестве примера выбран насыпной электрод. Реактор с насыпным электродом (рис. 5.11) состоит из нескольких слоев токопроводящих частиц, отделенных друг от друга так, что между ними нет прямого контакта. Одна часть насыпного слоя (например, верхняя) соединена с анодом, другая — с катодом. Основным требованием к работе такого реактора является не очень высокая проводимость раствора электролита. Падение потенциала в растворе на

расстоянии, эквивалентном диаметру токопроводящей частицы, должно быть больше суммы анодного и катодного электродных потенциалов плюс падение напряжения в проводящей частице ($I_чR_ч$) (рис. 5.12); в противном случае, ток будет проходить через раствор, а электролиз на частицах идти не будет. Для создания требуемых условий необходимо, чтобы плотность тока была выше некоторого критического значения и отношение фарадеевского тока (т. е. тока, идущего на реакцию) к потерям тока увеличивалось с ростом плотности тока.

#### 5.2.3. Ячейки специального назначения

Некоторые описанные в литературе ячейки не предназначены непосредственно для препаративного электролиза, но служат для генерирования промежуточных частиц, исследуемых различными физико-химическими методами, в частности спектроскопическими; такие ячейки здесь не обсуждаются.

Для специальных целей очень удобен тонкослойный электролиз. Описана [82] ячейка с тонким слоем электролита (строго определенной толщины) и равномерным распределением потенциала. Конструкции ячеек для работы при очень низких температурах приведены в работе [83]. Для разнообразных спектроэлектрохимических исследований используют оптически прозрачные электроды (ОПЭ) (см. обзор [84]). Ячейки для изучения методом ЭПР электрохимически генерируемых радикалов описаны в гл. 3.

### 5.3. Диафрагмы

Как уже отмечалось, в тех случаях, когда необходимо разделить анодное и катодное пространства, используют различные диафрагмы. Идеальный материал для диафрагм должен быть химически инертным изолятором, предотвращать диффузию компонентов из анодного в катодное пространство, и наоборот, и одновременно обладать низким электрическим сопротивлением. Материал, предназначенный для практического использования, должен обладать механической прочностью и сохранять свою форму. В действительности ни один материал не удовлетворяет всем этим требованиям, поэтому материал, наиболее приемлемый для данного процесса с наименьшими отклонениями от идеала, подбирают методом проб и ошибок [7]. К счастью, имеется довольно большое число керамических материалов, мембран и тканей, пригодных в качестве диафрагм для лабораторных ячеек, где инженерные требования менее жестки, чем в промышленных электролизерах.

В соответствии с механизмом прохождения электрического тока через среду можно выделить два типа материалов для диафрагм: пористые и ионообменные (см. гл. 30). Пористые материалы создают более или менее проницаемый барьер для диффузии как ионов, так и незаряженных частиц, они не изменяют



числа переноса ионов. Электрическое сопротивление этих материалов резко возрастает с уменьшением размера пор. Напротив, ионообменные мембраны по-разному пропускают противоположно заряженные ионы в зависимости от типа мембранного материала. Иногда контролируемая фильтрация раствора через диафрагму даже желательна (см. [7]).

#### 5.3.1. Пористые диафрагмы

В лабораторной практике при конструировании ячеек используют самые разнообразные пористые материалы. Наиболее распространены пористое стекло (особенно удобное для цельностеклянных ячеек) и керамические материалы (алунд, неглазированный фарфор и глина). Эти материалы могут иметь различные размеры, форму и пористость, что удобно для лабораторных целей. Серьезный недостаток таких материалов состоит в том, что в диафрагмах большого размера для обеспечения их механической прочности необходимо значительно увеличивать толщину стенок. Это приводит к увеличению потерь напряжения в диафрагме, непроизводительному выделению тепла и, таким образом, ограничивает размеры ячейки. Керамические диафрагмы, кроме того, мало пригодны для длительной работы в щелочных средах, поскольку щелочь разрушает керамическую матрицу.

Для изготовления диафрагм используют фильтровальную бумагу [85], асбест [64, 65, 67, 86, 87], целлофан [88], нейлоновую ткань [68] и поропластики [77, 89]. Другие потенциально пригодные материалы приведены в гл. 30. Пористость диафрагм можно уменьшить, частично заполнив пустоты подходящим материалом, например агар-агаром или силикагелем [16], а также гидроксидом магния.

#### 5.3.2. Ионообменные мембраны

В электрохимических ячейках обычно используют мембраны катионообменного типа ($H^+$-форма), но применяют также мембраны, способные пропускать анионы. Следует помнить, что если мембрана представляет собой полимер, мелко диспергированный в той или иной скрепляющей матрице, то имеющиеся в матрице каналы ухудшают ионообменные свойства мембраны. Если продукт электролиза (или исходное соединение) представляет собой ион, заряд которого противоположен заряду рабочего электрода (например, при восстановлении трихлоруксусной кислоты в аммиачном буфере [90]), применение в качестве диафрагм ионообменных мембран наиболее оправдано, поскольку удается избежать потерь деполяризатора или продукта электролиза за счет их миграции из катодного пространства. В некоторых случаях ионообменная мембрана служит одновременно диафрагмой и электролитом [17, 71].

Полиэлектролитные мембраны часто применяют в промышленных электролизерах; свойства таких мембран более подробно обсуждены в гл. 30. Несколько примеров ячеек с ионообменными мембранами описано в разделе, посвященном конструкции ячеек.

### 5.4. Электроды

Материал, из которого изготовлен электрод, оказывает большое влияние на ход электродной реакции, однако его роль в электросинтезе органических соединений далеко не ясна. Известно, что на протекание электродного процесса могут влиять перенапряжение водорода или кислорода, каталитические свойства, адсорбция вещества на электроде, природа примесей или добавок, физическое состояние и даже способ подготовки поверхности электрода. Предпринимались попытки разобраться в этих вопросах, но несмотря на некоторые успехи, предстоит еще очень большая работа. При выборе электродного материала нужно учитывать также и его коррозионную стойкость.

*Перенапряжение водорода* на электроде играет важную роль при восстановлении в протонных растворителях, так как оно определяет, насколько отрицательным может быть значение потенциала, при котором еще не происходит восстановления среды — процесса, конкурирующего с восстановлением исходного вещества. Металлы обычно делят на группы с низким, средним и высоким перенапряжением водорода. К первой группе относится платинированная платина, ко второй — гладкая платина, никель, медь, к третьей — олово, свинец, кадмий, ртуть. Перенапряжение водорода на различных материалах зависит от плотности тока, при которой его измеряют.

Перенапряжение водорода вызвано наличием медленной стадии в процессе электрохимического выделения водорода (уравнения 5.1—5.3).

$$H^+_{\text{сольв}} + e \rightleftharpoons H_{\text{адс}} \qquad (5.1)$$

$$H_{\text{адс}} + H^+_{\text{сольв}} + e \rightleftharpoons H_{2\,(\text{адс})} \qquad (5.2)$$

$$H_{2\,(\text{адс})} \rightleftharpoons H_{2\,(\text{газ})} \qquad (5.3)$$

Считают [91], что первая стадия протекает медленно на ртути и других металлах с высоким перенапряжением водорода. Это означает, что на поверхности ртутного электрода отсутствует заметное количество адсорбированных атомов водорода и что восстановление на ртутных катодах происходит путем переноса электрона непосредственно на восстанавливаемое вещество, минуя стадию образования адсорбированных атомов водорода. Это предположение подтверждено [92] при восстановлении акрилонитрила в присутствии ионов водорода.

Полагают, что на электродах с низким перенапряжением водорода медленной является вторая стадия (уравнение 5.2) [93—95], что обусловлено значительной адсорбцией атомарного



водорода на поверхности электрода. Это подтверждено наблюдением, что процесс восстановления на таких электродах во многих случаях протекает как электрокаталитическая реакция [96], подобная хорошо известной реакции каталитического гидрирования.

Обычно на электродах с высоким перенапряжением водорода образуются продукты более глубокого восстановления, однако этот вывод неоднозначен, так как строение продукта восстановления определяется и каталитическими свойствами электродного материала. Например, фенол не восстанавливается на свинцовом и ртутном катодах, однако на платинированном платиновом электроде в 2 н. $H_2SO_4$ он восстанавливается до циклогексанола [97, 98].

*Перенапряжение кислорода* играет в анодных реакциях такую же роль, как перенапряжение водорода при восстановлении. Однако выбор анодных материалов с разным перенапряжением кислорода крайне ограничен, поскольку определяющую роль играет коррозионная стойкость материала. Гладкая платина, золото, диоксид свинца и стеклоуглерод — коррозионно стойкие материалы с высоким перенапряжением кислорода.

*Каталитическое действие* электродного материала на направление электрохимической реакции наиболее отчетливо проявляется на катодах с низким перенапряжением водорода, но иногда наблюдается и на электродах с его высоким перенапряжением. Восстановление ацетона в 6 н. $H_2SO_4$ на платинированном платиновом электроде может идти двумя независимыми путями: один приводит к образованию пропана, другой — изопропилового спирта. Относительное содержание этих продуктов зависит от потенциала электролиза и подготовки поверхности электродов.

Каталитическое действие электродных материалов с высоким перенапряжением водорода можно продемонстрировать на примере восстановления кетонов в хлороводородной кислоте на ртутном, кадмиевом или амальгамированном цинковом электродах. На ртутном электроде могут образовываться спирты, пинаконы, ртутьорганические соединения, а иногда — углеводороды (см. гл. 9), в то время как на кадмиевом электроде реакция до некоторой степени аналогична восстановлению по Клемменсену, приводящему к углеводородам [99]. Восстановление нитрата бензилтриэтиламмония в диметилформамиде до 1,2-дифенилэтана или толуола на алюминиевом или платиновом электродах [100] и восстановление алифатических альдегидов [101] или алкиларилкетонов [102] на различных электродах — все это примеры влияния материала электрода на направление реакции.

На каталитические свойства электродов может влиять их химическое модифицирование (см. разд. 5.4.6).

*Адсорбция* вещества на электроде играет не очень понятную и труднопредсказуемую роль в электрохимии органических соединений. В частности, влияние адсорбции обнаружено при

протекании реакции Кольбе в водном растворе ацетата на гладком платиновом или золотом электродах. Несмотря на то что оба материала характеризуются высоким перенапряжением кислорода, реакция Кольбе протекает только на платине при потенциале более высоком, чем потенциал выделения кислорода Добавление индифферентных электролитов, конкурирующих с ацетат-ионами при адсорбции на электроде, снижает выход продуктов реакции Кольбе. В среде метанола, где адсорбция выражена слабее, чем в воде, реакция Кольбе протекает как на платиновом, так и на золотом анодах.

На каталитическую активность электрода и на адсорбцию на нем вещества может влиять состояние поверхности электрода. Иногда, например при восстановлении некоторых нитросоединений на оловянном электроде, его поверхность во время электролиза изменяется так, как если бы металл частично растворялся и вновь осаждался на электроде [103]. Такое явление наблюдали и при восстановлении *м*-нитробензолсульфокислоты на псевдоожиженном электроде [104]. Добавление в католит солей олова в некоторых реакциях восстановления повышает каталитическую активность электрода (см. гл. 26).

Пористые электроды используют для достижения высокого объемного выхода по току, так как они имеют развитую внутреннюю поверхность. Однако при использовании таких электродов внутренний массоперенос и омическое сопротивление приводят к неравномерному распределению потенциала, что влияет на селективность реакции. Таким образом, регулируемые параметры тех или иных элементов конструкции ячейки должны подбираться оптимальными для каждой конкретной реакции [73, 105].

Примеси в электродном материале могут как ухудшать, так и улучшать его свойства; для улучшения свойств часто используют сплавы или различные добавки. Улучшение свойств может выражаться в повышении механической прочности, каталитической активности или коррозионной стойкости материала электрода. В некоторых случаях, однако, наличие примесей в электродном материале приводит к увеличению количества побочных продуктов реакции.

### 5.4.1. Катоды

При выборе материалов для катодов коррозионная стойкость имеет меньшее значение, чем при выборе материалов для анодов; лишь некоторые металлы из-за их энергичного взаимодействия со средой нельзя использовать в качестве катодных материалов. Наиболее широкое применение находят ртуть, свинец, олово, медь, железо, алюминий, платина, никель, углеродные материалы.

**Ртуть.** Ртуть — металл с очень высоким перенапряжением водорода. В промышленности ее получают в достаточно чистом виде, пригодном для электрохимических исследований. Перемешивание ртутного электрода обеспечивает хорошо воспроизводимую поверхность, что является одним из основных достоинств ртути. Другое достоинство заключается в том, что результаты, полученные на ртутном катоде в полярографических условиях, можно использовать для подбора оптимальных условий электролиза. В то же время жидкое состояние ртути накладывает определенные ограничения на конструкции ячеек с ртутными катодами. В некоторых случаях можно использовать амальгамированные медные или свинцовые электроды Для амальгамирования твердый электрод обрабатывают раствором хлорида ртути(II) или просто натирают его поверхность ртутью.

Ртутный катод служит главным образом донором электронов; известно много примеров такого простого восстановления. Однако в некоторых случаях в электровосстановлении участвует и материал электрода, образуя ртутьорганические соединения. При работе со ртутью необходимы специальные меры предосторожности во избежание отравления ртутью и загрязнения ею окружающей среды.

В качестве анода ртуть находит очень ограниченное применение, поскольку она растворяется даже при низких анодных потенциалах.

**Свинец.** Свинец широко использовали в качестве катода с самого начала возникновения электрохимии органических соединений; он имеет высокое водородное перенапряжение и легко поддается механической обработке. В ряде случаев, но не всегда, важно иметь воспроизводимую чистую поверхность. Для очистки поверхности электрода рекомендуют различные способы последовательной анодно-катодной обработки [106].

Во многих реакциях восстановления на свинцовом катоде образуются те же продукты, что и на ртутном электроде. Вместе с тем эффективность процесса восстановления на свинцовом катоде может быть выше или ниже, чем на ртутном. Например, восстановление ароматических карбоновых кислот в серной кислоте до соответствующих спиртов лучше протекает на свинцовом катоде. В этом случае специфическая адсорбция исходного соединения на электроде может частично подавить разряд ионов водорода и, таким образом, способствовать переносу электронов на вещество, однако природа этой (предполагаемой) адсорбции не до конца ясна.

**Олово.** Оловянные электроды используют в основном при восстановлении нитросоединений. Замечено, что при электролизе меняется структура поверхности электрода. Это объясняют [103] химической реакцией материала электрода с восстанавливаемым веществом и последующим разрядом образующихся ионов двух- или четырехвалентного олова. Отрицательный потенциал катода должен препятствовать растворению металлического олова, однако для окончательного выяснения этого до сих пор не были использованы современные электроаналитические методы.

**Алюминий, железо, платина и никель.** Алюминий и железо (сталь) не очень широко используют в лабораторных исследованиях, но в технике им отдают предпочтение там, где это возможно. Платину и никель используют при электрокаталитическом гидрировании (см. гл. 26).

### 5.4.2. Аноды

Выбор материалов для анодов крайне ограничен, так как многие металлы растворимы при анодной поляризации. В лабораторных исследованиях широко применяют платину, золото и графит. Свинец с небольшим содержанием серебра и диоксид свинца можно использовать при работе в разбавленной серной кислоте, а железо и никель – в щелочных растворах.

**Платина.** Из платины изготовляют как микроэлектроды, так и электроды для промышленного электролиза; электроды большой площади делают из титана и покрывают платиной. В водных растворах при потенциалах, положительнее +0,75 В (отн. нас. КЭ), поверхность платины, по-видимому, покрыта слоем оксида [107, 108], поэтому в действительности электрод представляет собой оксид платины.

В некоторых анодных реакциях, особенно в апротонной среде, на поверхности электрода образуется слой смолообразных продуктов реакции, который, покрывая электрод, электрически его изолирует от раствора Удаление этого слоя, создание чистой и воспроизводимой поверхности электрода — главная проблема при работе с анодами из благородных металлов. Обычно рекомендуют нагревать платину на открытом пламени, обрабатывать азотной кислотой или механически удалять изолирующий слой. Иногда загрязнения электрода удается избежать, проводя электролиз в пульсирующем режиме.

**Углеродные материалы.** Графитовые электроды широко применяют в качестве анодов; однако электроды из чистого графита коррозионно менее устойчивы, чем платиновые электроды, поэтому срок их службы ограничен. Графит используют в виде графитированой ткани, что удобно в лабораторных исследованиях, или в виде стеклоуглерода, который во многих электрохимических процессах может заменять платину. Свойства стеклоуглерода зависят в основном от температуры, при которой он был получен [109]; стеклоуглерод трудно поддается механической обработке.

При окислении органических соединений на графитовом аноде часто образуются другие продукты, нежели при окислении на платиновом электроде. Тенденция к дальнейшему окислению первично образующихся радикалов до карбениевых ионов на графите проявляется сильнее, чем на платине. Состав продуктов, полученных на графите, стеклоуглероде или других формах углерода, может быть различен [109, 110].

При вольтамперометрических измерениях на твердых электродах очень важно получать воспроизводимые результаты



Во избежание загрязнений поверхность электрода из угольной пасты обновляют перед каждым измерением.

**Свинец.** Чистый свинец или его сплавы можно использовать как анод при проведении процесса в серной кислоте, добавление 1 % серебра, 0,3 % олова и небольшого количества кобальта увеличивает коррозионную стойкость такого электрода. Добавки других металлов могут улучшить выход продуктов конкретного электродного процесса. Так, добавление сурьмы или кадмия к свинцовому аноду [111] благоприятно влияет на окисление *о*-толуолсульфонамида до имида *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин). Тот же результат дает использование чистого свинцового анода, если в анолит добавить $Sb_2O_3$ [112]. При использовании анода из сплава свинца с сурьмой, по-видимому, происходит анодное растворение сурьмы, которое оказывает тот же эффект, что и добавка $Sb_2O_3$ в анолит.

Во многих случаях поверхность анода окисляется до диоксида свинца, на котором фактически протекает реакция. Установлено, что титановые аноды, покрытые диоксидом свинца, имеют продолжительный срок службы [113, 114].

**Малоизнашиваемые электроды.** Эти электроды [115, 116] состоят из оксидов благородных металлов (например, рутения), нанесенных на основу из другого металла (например, титана); их уже широко применяют вместо графитовых электродов в хлорной промышленности. Эти материалы, судя по отсутствию публикаций, еще не используют в электрохимии органических соединений. Можно ожидать, однако, что на таких анодах будут осуществлены электрохимические процессы, которые до сих пор не реализованы в промышленности из-за необходимости использования платиновых анодов.

**Полимерный нитрид серы.** Чистые кристаллы анизотропного неорганического полимера $(SN)_x$ использовали как электроды в циклической вольтамперометрии [117]; вольтамперограммы, полученные на различных гранях кристалла, сильно различались между собой [117а]. Эти кристаллы, возможно, более пригодны для приготовления модифицированных электродов, чем обычно используемые (C, $SnO_2$, $TiO_2$, Pt)

### 5.4.3. Полупроводниковые электроды

Полупроводниковые электроды использовали главным образом в фундаментальных исследованиях реакций электронного переноса [118]. Такие реакции на полупроводниках значительно отличаются от подобных реакций на металлах. В последнем случае скорость электрохимического процесса определяется тем, насколько высока напряженность электрического поля на поверхности электрода. На полупроводниках скорость реакции определяется главным образом концентрацией носителей зарядов на поверхности, поэтому тип носителей (электроны или дырки) в полупроводнике может очень сильно влиять на скорость реакции.

Для процесса обмена электронами между редокс-парой и полупроводником большое значение имеет редокс-потенциал пары, а также энергетические уровни зоны проводимости и валентные зоны полупроводника

Полупроводниковые электроды исследовали в связи с созданием фотоэлектрохимических ячеек для использования солнечной энергии [119—122]. Широкое применение здесь нашли полупроводниковые аноды из $TiO_2$ *n*-типа для разложения воды при освещении фотонами, энергия которых выше, чем ширина запрещенной зоны. Этот раздел электрохимии, как и использование полупроводников в фотогальванических элементах, не рассматривается в данной книге.

Известны несколько случаев проведения фотоэлектросинтеза органических соединений на полупроводниковом электроде, подобном $TiO_2$ электроду *n*-типа [123—125].

#### 5.4.4. Оптически прозрачные электроды

Подробно оптически прозрачные электроды (ОПЭ) описаны в обзоре [84].

#### 5.4.5. Электроды с модифицированной поверхностью

Интерес к электродам с химически модифицированной поверхностью (ХМЭ - химически модифицированные электроды) возник сравнительно недавно. Вначале основное внимание исследователей было сконцентрировано на способах приготовления этих электродов, их свойствах, механизмах переноса электрона, позднее стали изучать и области их применения. Эти вопросы подробно рассмотрены в ряде обзоров [126].

**Приготовление.** Электроды модифицируют разными методами. Вещество может удерживаться на поверхности за счет хемосорбции [127], монослой может быть образован за счет ковалентной связи с поверхностью; на поверхности можно осаждать полимеры с электрохимически активными группами, которые электростатически притягивают медиатор к поверхности.

Причиной самопроизвольного модифицирования электродов часто является сильная адсорбция. Такое, обычно нежелательное, явление нашло применение в электроаналитических методах [127в]. Электроды, модифицированные с помощью адсорбции, как правило, недостаточно стабильны, чтобы их можно было широко использовать, поскольку процесс десорбции протекает на них довольно легко Более стабильные химически модифицированные электроды (ХМЭ) получают, используя реагенты, функциональные группы которых способны к образованию ковалентных связей с материалом электрода. Чаще всего используют соединения с кислородсодержащими группами (окси-, гидрокси- или карбоксигруппами), хотя возможны и другие методы модифицирования [128].



В случае электродов из углеродных материалов карбоксильные группы вводят термическим [129] или кислородным плазменным окислением [130], после этого действием $SOCl_2$ или ацетилхлорида карбоксильные группы превращают в хлорформильные, которые и взаимодействуют затем с необходимым реагентом [129] Гидроксигруппы на поверхности углеродного электрода могут реагировать с цианурхлоридом [131], а хиноидные группировки — с подходящим гидразином, давая гидразон [132], или с амином [133]. Стеклоуглерод и графит — основные материалы, применяемые для приготовления ХМЭ [129—138]

При использовании в качестве электродов оксидов металлов (оксиды олова [139 -143], титана [144, 145], кремния [146], платины [147, 148]) функциональные группы вводят с помощью различных органосиланов, которые далее взаимодействуют с необходимыми реагентами. Силанизация может быть использована для иммобилизации на поверхности электрода широкого ряда электрохимически активных групп. Для связывания активных групп с поверхностью можно использовать другие реагенты, например цианурхлорид.

Поверхность графита можно модифицировать путем электрохимического восстановительного сочетания с подходящими реагентами [149], почти так же, как в случае реакций гомогенного восстановительного сочетания (см. гл. 26), поскольку графит в некоторых отношениях похож на ароматический углеводород.

Реагенты можно вводить в капиллярные матрицы [150—154], которые затем наносят на электрод различными способами: погружением электрода в полимер [150, 154], образованием ковалентных связей [147, 151], электрохимическим осаждением или полимеризацией [152], с помощью тлеющего разряда [153а] или радиочастотной плазменной полимеризацией [128а, 153б]. На прочность сцепления влияют адсорбция и (или) незначительная растворимость полимерного материала в используемом растворителе, а также химическое связывание.

Приготовление электродов с полимерным покрытием более простой способ закрепления реагента, чем получение ковалентно связанных монослоев; поскольку электроды покрыты несколькими слоями полимера, электрохимическая активность сохраняется в течение длительного времени.

Дальнейшая разработка электродов с полимерным покрытием привела к использованию полимеров, например поли(4-винилпиридина), способных образовывать с ионами металлов координационные связи [154а—е], а также к использованию ионообменных смол, например смолы Нафион, обладающих электростатическим притяжением к ионам металлов [154ж,з] Комплекс металла можно вводить в полимер как до, так и после нанесения полимерной пленки на поверхность электрода. Показано [154е], что электрохимическая активность пленок сильно зависит от способа их получения. Это связано с различным

пространственным распределением и общим числом редокс-центров, которые определяют скорость переноса заряда через пленку.

**Свойства.** До сих пор не установлено, какими факторами определяется скорость переноса заряда через пленку полимера, поскольку роль различных факторов зависит от типа полимера. Предполагают [155а], что в процессе переноса заряда происходит обмен электронами между соседними парами редокс-центров. Влияние диффузии электрохимически активных частиц через длинные поры и точечные отверстия [155б], подвижность противоиона, набухание полимера, зависящее от растворителя и pH, деформация полимерных цепей, все еще активно изучаются [137в, 155]

Структуру поверхности ХМЭ исследуют методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [137в, 156], спектроскопии КР, а также разнообразными электроаналитическими методами. В большинстве случаев трудно получить твердое доказательство существования однородного равномерного покрытия поверхности и определить, покрыт ли ХМЭ ковалентно связанным реагентом или полимерной пленкой.

Циклические вольтамперометрические кривые, полученные при использовании химически модифицированного электрода, покрытого монослоем обратимо реагирующих электрохимически активных групп, симметричны, т. е. катодный и анодный пики отвечают одному потенциалу. Эта картина меняется в случае необратимой реакции. С ростом толщины пленки форма кривых становится похожей на форму кривых в гомогенном растворе (с другим значением эффективного коэффициента диффузии электрохимически активных частиц).

**Применение.** Химически модифицированные электроды используют в электросинтезе, электрокатализе, электроанализе и в устройствах для преобразования энергии. Показано, что ХМЭ, покрытые монослоем хиральных молекул, сообщают хиральность прохиральным соединениям [129, 134]. Введенная хиральность модифицированного графитового электрода, как установлено в работе [134а], обусловлена торцевыми гранями кристаллов. Хиральность, полученная в таких продуктах, пока довольно низка; она еще ниже на модифицированных малоизнашиваемых анодах [134б]. Механизм наведения хиральности еще не установлен, предпринятая попытка решить эту задачу оказалась безуспешной [135].

Установлено [138 б, в], что циклодекстрин, ковалентно связанный или адсорбированный на электроде из углеродного материала, увеличивает отношение *пара-* к *орто*-изомерам при анодном хлорировании анизола. Бензольное ядро включается в тор циклодекстрина, что затрудняет хлорирование в *орто*-положение.

Исследован ряд электрокаталитических реакций: окисление аскорбиновой кислоты связанным с электродом бензидином [157а], окисление NADH+ с помощью 3,4-дигидроксибензиламина [157б], окисление изопропилового спирта с помощью (terpy)-(bipy)$RuO^{2+}$ (terpy — 2,2′ 6′,2″-терпиридил, bipy — 2,2′-бипиридил) [157в], а также восстановление кислорода до воды в отсутствие заметных количеств пероксида водорода, сопровождающееся переносом четырех электронов на электроде, покрытом димером порфирина [157г]. Процессы на таких электродах можно рассматривать как гетерогенные аналоги гомогенного редокс-катализа, описанного в гл. 26. При работе на указанных электродах не возникает проблема разделения редокс-катализатора и продуктов. В работе [158] предложена теория поляризационных кривых, получаемых на полимерных электродах с редокс-катализаторами, обсуждена также зависимость каталитической активности пленки от ее толщины. Одним из достоинств катализатора, закрепленного на электроде, является использование сравнительно небольших количеств катализатора; кроме того, превращение гомогенной системы в гетерогенную дает возможность применять проточный реактор

Реакционная способность реагента, иммобилизованного на электроде, может возрасти или уменьшиться, причем трудно предсказать до какой степени иммобилизация меняет химическое поведение молекул.

Электроды такого типа использовали в аналитических целях, однако возможности создания селективных и чувствительных электродов почти не изучены. Область применения ХМЭ довольно широка: от определения очень низких концентраций катионов [159а], до обнаружения таких биологических веществ, как антигены и антитела [159б].

Перспективная область применения ХМЭ — фотоэлектрохимические устройства. Красители [160а — г] и ферроцен [160д] образуют ковалентные связи с поверхностью полупроводников *n*-типа; электроды, покрытые тионином [160е], используют в фотогальванических элементах.

Наибольшую проблему представляет создание устойчивой модифицированной поверхности. Вообще нестабильность ковалентно связанного реагента обусловлена не возможностью разрыва этой связи, а главным образом неустойчивостью (вследствие побочных реакций) одного из компонентов редокс-пары, участвующего в электронном переносе. Таким образом, срок службы электрода зависит от длительности существования редокс-пары.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области ХМЭ, и следует ожидать, что в обозримом будущем эти электроды найдут широкое применение в электрокатализе, электроанализе и преобразовании энергии.

### 5.5. Электроды сравнения

Электрод сравнения [161, 162] — полуэлемент, относительно потенциала которого производят все измерения. Основной

стандартный электрод — это нормальный водородный электрод (НВЭ), но поскольку этот электрод неудобен в практической работе, используют другие электроды сравнения. Электроды сравнения должны иметь очень мало изменяющийся потенциал, значение которого устанавливается с точностью $\approx 1$ мВ. В некоторых случаях электролиза при контролируемом потенциале достаточно знать потенциал рабочего электрода в течение электролиза с точностью 10–20 мВ, поскольку именно в таком интервале колеблется значение потенциала в различных точках рабочего электрода (см. выше); поэтому в таких случаях можно использовать электроды сравнения, потенциалы которых известны с точностью до 10 мВ. В принципе электродом сравнения может служить любой электрод, на поверхности которого протекает электрохимическая реакция с большим током обмена.

При сравнении потенциалов, измеренных в различных растворителях со шкалой потенциалов в воде, обычно возникают затруднения, которые пытались разрешить путем ряда приближений [163—172]. Чаще всего вводили некоторое нетермодинамическое приближение; например, предполагали, что одновалентные ионы большого размера ($Rb^+$, $Cs^+$) [163, 169] или компоненты редокс-системы [164—166] с зарядом типа $n/(n+1)$ (предпочтительно $0/+1$, например, ферроцен/ферроцений [164, 165]) имеют приблизительно одинаковые свободные энергии сольватации в сравниваемых растворителях, поэтому свободная энергия перехода иона сравнительно мала. Для измерений в неводных растворителях в качестве электродов сравнения рекомендуют применять следующие редокс-системы: ферроцен/ферроцений и бис(бифенил)хром(0)/бис(бифенил)хром(1) [172].

При другом способе сопоставления потенциалов в органических растворителях и в воде за основу берется среднее значение между обратимыми потенциалами окисления и восстановления ароматических углеводородов [173]. Несмотря на важность этих вопросов для определенных аспектов электрохимии, они представляют мало интереса в случае практического электролиза, так как межфазный потенциал между электродом сравнения и исследуемым раствором должен быть постоянным и воспроизводимым в требуемых пределах. Если предполагают, что межфазный потенциал влияет на точность измерений, то для исключения его влияния применяют метод «пилотных ионов» [редокс-потенциалы $Rb^+$, $Cs^+$ и др. (см. выше) используют как внутренний стандарт].

Идеальный электрод сравнения в любых условиях должен быть стабильным, неполяризуемым, удобным в обращении, независимым от температуры, иметь низкое сопротивление и не загрязнять раствор, в котором производят измерения.

Очень важно, чтобы потенциал электрода сравнения был стабилен. Нестабильность может быть следствием ряда причин, например неустойчивости одного из компонентов электрода в



растворителе. Так, хлорид ртути(I) нестоек в ацетонитриле, поэтому каломельный электрод непригоден в этом растворителе. Испарение растворителя из стандартного раствора, концентрация которого определяет потенциал, также ведет к изменению потенциала. Возможно изменение межфазного потенциала; это наблюдается, когда водный каломельный электрод, соединенный с исследуемым раствором солевым мостиком (хлорид калия в агар-агаре), используют для измерений потенциала в ацетонитриле в течение более 5 минут (см. ниже).

Неполяризуемым электродом называют такой электрод, потенциал которого заметно не изменяется при прохождении через него небольшого тока. Большинство приборов для измерения потенциала обычно отбирают от электрода сравнения небольшой ток, зависящий от сопротивления цепи. Поляризуемость электрода сравнения тем меньше, чем более высоким током обмена характеризуется протекающая на нем электродная реакция, чем больше поверхность электрода, а также чем выше концентрация потенциалопределяющих частиц, которая не должна заметно изменяться при прохождении тока.

В некоторых электродах сравнения для поддержания постоянной концентрации потенциалопределяющих частиц используют насыщенный раствор соответствующего соединения. Растворимость такого соединения обычно зависит от температуры, поэтому у таких электродов зависимость потенциала от температуры выражена сильнее, чем у других электродов сравнения.

Особо следует рассмотреть контакт между электродом сравнения и исследуемым раствором; предпочтительны электроды с низким омическим сопротивлением электрического контакта. Необходимо избегать также загрязнения исследуемого раствора раствором из электрода сравнения (и наоборот). С этой целью обычно используют какой-либо солевой мостик с диафрагмой или без нее. Межфазный потенциал снижается, если используют соль, например KCl, с приблизительно равной подвижностью катиона и аниона. Для подавления диффузии между двумя полуэлементами применяют разные диафрагмы, например насыщенный солью агар-агаровый гель, пористую стеклянную пластину, асбестовое волокно или пористую стеклянную мембрану. При этом возникает значительное омическое сопротивление, которое следует учитывать, подбирая внутреннее сопротивление прибора для измерения потенциала. В отдельных случаях необходимо использовать электрометр [174], но обычно применяют прибор типа pH-метра.

Электроды сравнения делят на несколько типов в соответствии с электродной реакцией, обеспечивающей постоянство потенциала. В электродах первого рода потенциал металла электрода определяется концентрацией ионов металла; в электродах второго рода потенциал определяется концентрацией аниона, образующего нерастворимую соль с катионом металла; в редокс-электродах (окислительно-восстановительных электродах)

потенциал индифферентного электрода определяется отношением концентраций двух компонентов редокс-системы.

### 5.5.1. Электроды первого рода

Основное требование, предъявляемое к электродам первого рода, заключается в том, что как металл, так и катион металла не должны реагировать с растворителем; однако реакционноспособные металлы можно использовать в виде их амальгам. Для электродов первого рода необходимо, чтобы в полуэлементе находился стандартный раствор; это делает такие электроды менее удобными в обращении, чем большинство электродов второго рода.

*Электрод, содержащий серебро и ион серебра* ($Ag/Ag^+$), широко используют в качестве электрода сравнения [175] в неводных растворителях, например в ацетонитриле [176]. Электрод состоит из серебряной проволоки, погруженной в раствор $AgClO_4$ или $AgNO_3$. Он соединен с исследуемым раствором солевым мостиком, наполненным $NaClO_4$ или перхлоратом тетраалкиламмония, и снабжен устройством для уменьшения диффузии этих солей.

Такой электрод обратим во многих растворителях [177]. Основное преимущество этого и аналогичных электродов заключается в возможности их использования в системе, содержащей один растворитель. Ионы серебра реагируют с некоторыми органическими растворителями, например с диметилформамидом; в таких случаях следует применять другие металлические электроды.

Сухой перхлорат серебра гигроскопичен и взрывоопасен, однако его можно получать электролитически непосредственно в электроде сравнения [178]. С этой целью через серебряный анод и анолит, содержащий растворимый перхлорат, пропускают ток до достижения необходимой концентрации ионов серебра. Вместо перхлората можно использовать нитрат серебра, хотя он менее диссоциирован в ацетонитриле [179]. Влияние образования ионных пар на потенциал рассмотрено в работе [180].

*Цинковый амальгамный электрод* используют как электрод сравнения в диметилсульфоксиде (ДМСО) [181] и аммиаке [182]. Насыщенную амальгаму цинка готовят электролитическим осаждением цинка на слой чистой ртути из водного раствора $ZnSO_4$ [181]. Раствор, находящийся в равновесии с Zn(Hg), состоит из насыщенного раствора $Zn(ClO_4)_2 \cdot 4$ДМСО или $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$.

Применяют также натриевый амальгамный электрод [Na(Hg)/$NaClO_4$(нас.)] в ДМФА [181] и литиевый амальгамный электрод в ДМСО [183]. Потенциал элемента $Li(Hg)/Li^+Cl^-$ в ДМСО, измеренный для концентраций LiCl в диапазоне 0,01—1,0 моль/л, подчиняется уравнению Нернста



с точностью до 1 мВ; поведение Li(Hg)-электрода описывается уравнением Тафеля с коэффициентом переноса $\alpha$, равным 0,5 при плотностях тока от $10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ А/см$^2$ [183].

Специальный электрод сравнения — *электронный электрод* — используют в растворителях, где могут существовать сольватированные электроны. Таким электродом, например, может служить тонкая платиновая пластинка, подвешенная в растворе металлического натрия в жидком аммиаке [184]. Концентрацию раствора натрия в таком электроде сравнения можно варьировать в довольно широком диапазоне без изменения потенциала электрода. Наиболее удобная для работы концентрация натрия составляет 0,01 моль/л [184]

### 5.5.2. Электроды второго рода

Электроды второго рода используют тогда, когда катион металла образует нерастворимую соль с анионом, однако для создания удовлетворительно работающего электрода сравнения такого типа более важной величиной, чем произведение растворимости, является константа равновесия реакции (5.4).

$$MX\,(\text{нас.}) + X^- \rightleftarrows MX_2^- \qquad (5.4)$$

*Каломельный электрод.* Насыщенный каломельный электрод (нас. КЭ) — наиболее широко используемый электрод сравнения. Он состоит из ртутного электрода, находящегося в контакте с раствором, насыщенным относительно как $Hg_2Cl_2$, так и KCl. На электроде протекает реакция (5.5).

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^- \qquad (5.5)$$

Активность потенциалопределяющего иона ртути поддерживается постоянной за счет произведения растворимости $Hg_2Cl_2$ и постоянства активности иона $Cl^-$ в насыщенном растворе KCl, находящемся в равновесии с твердым KCl. При пропускании тока изменяется лишь количество твердых солей ($Hg_2Cl_2$ и KCl), но не состав раствора. Растворимость $Hg_2Cl_2$ и KCl изменяется с температурой, поэтому потенциал водного насыщенного каломельного электрода относительно нормального водородного электрода равен $E = +0{,}242 - 7{,}6 \cdot 10^{-4}$ (при $-25$°C).

«Нормальный каломельный электрод» (НКЭ), в котором вместо насыщенного раствора используют 1 н. раствор KCl, имеет меньший температурный коэффициент [$E = +0{,}280 - 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ (при $-25$°C) отн. НВЭ], но из-за необходимости использовать стандартный раствор он менее удобен, чем насыщенный КЭ. Изменение потенциала насыщенного КЭ при изменении температуры составляет менее 1 мВ/град, что не имеет значения для электролиза при контролируемом потенциале.

Существует много конструкций каломельных электродов, ряд из них выпускается промышленностью. Некоторые электроды предназначены для вольтамперометрии, другие используют в

сочетаний со стеклянными электродами. Электроды последнего типа обычно имеют высокое сопротивление, которое следует учитывать при выборе вольтметра или потенциостата.

При использовании насыщенного КЭ в водных растворах почти не возникает трудностей. При измерениях в неводных растворителях водный насыщенный КЭ соединяют с неводным растворителем с помощью какого-либо устройства, предотвращающего загрязнение растворителя, или готовят электрод, аналогичный насыщенному КЭ, но в неводном растворителе.

Во многих неводных растворителях каломельный электрод неприменим. В ацетонитриле нерастворимый хлорид ртути(I) в присутствии избытка хлорид-ионов подвергается диспропорционированию (уравнение 5.6)

$$Hg_2Cl_2 + Cl^- \longrightarrow Hg^0 + HgCl_3^- \qquad (5.6)$$

Часто используют водный насыщенный КЭ, соединенный обычным мостиком (водный KCl — агар-агар) с подходящим раствором соли в неводном растворителе. Этот мостик погружен

*Таблица 5.1. Возможность использования некоторых*

| Растворитель | Нас. КЭ (водный) | $Hg/Hg_2X_2$ | Ag/AgCl | $Ag/Ag^+$ | $Li(Hg)/Li^+$ | $Na(Hg)/Na^+$ | $Tl(Hg)/Tl^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MeCN | +-[196, 197] | — | (—) [188] | +[163, 197] | | | |
| ДМФА [в] | + | (+) | (+) [187] | | | +-[181] | [+187] |
| $NH_3$ | — | (+) [196] | — | — | | | |
| $(H_2NCH_2)_2$ | + | (+) [215] | | | | | |
| $C_5H_5N$ | | + | | +-[200, 201] | | | |
| $(Me_2N)_3PO$ | | | — | + | | | |
| ДМСО [г] | + | — | (+) [187, 202] | | +-[194] | | +[187, 192] |
| MeOH | + | + | + | + | | | |
| MeCOOH | | +-[203] | +-[186] | | | | |
| $(MeCO)_2O$ | | +-[205] | | +-[206] | | | |
| $H_2SO_4$ | | +-[208] | | | | | |
| ПК [а] | + | | | | | | [+187] |
| $MeNO_2$ | | | +[178] | +[178] | | | |
| ТГФ [е] | | | | +-[210, 211] | | | |
| $(MeOCH_2)_2$ | | | | +[212, 213] | | | |
| $CH_2Cl_2$ | +- | | | | | | |
| ТГАБ [ж] | +-[214] | | | | | | |
| HF | | +-[216, 262] | | | | | |

[а] Обозначения. + стабильный электрод сравнения; (+) - пригодный для использования, — — непригодный электрод; цифры в квадратных скобках - номер ссылки в формаид. [г] Диметилсульфоксид [д] Пропиленкарбонат. [е] Тетрагидрофуран [ж] Тетрагекс



KCl и (или) обезвоженного агар-агара в носике солевого мостика может привести к изменению межфазного потенциала и, следовательно, к смещению потенциала электрода. Дрейф потенциала обычно незначителен, если измерение продолжается не более 5 мин [185].

Если присутствие хлорид-ионов в растворе нежелательно, используют *ртутно-сульфатный электрод* ($Hg/Hg_2SO_4$ (нас.), $K_2SO_4$ (нас.); $E = 0{,}621$ В (отн. НВЭ)]. В щелочном растворе применяют ртутно-оксидный электрод ($E = 0{,}098$ В отн. НВЭ).

*Насыщенный хлоросеребряный электрод* [Ag/AgCl (нас.), KCl (нас.); $E = 0{,}197$ В (отн. НВЭ) и $-0{,}045$ В (отн. нас. КЭ)] особенно удобен из-за простоты изготовления. Серебряную проволоку помещают в насыщенный раствор KCl, отделенный от исследуемого раствора пробкой из агар-агара и стекляшным фильтром (см. рис. 5.6). Аналогичный электрод можно применять в некоторых неводных растворителях, например в нитрометане [178], уксусной кислоте [186], диметилформамиде

*электродов сравнения [а] в различных растворителях*

| $Zn(Hg)/Zn^{2+}$ | $Cd(Hg)/Cd^{2+}$ | $Pb(Hg)/Pb^{2+}$ | $H_2(Pt)/H^+$ | Хлоранильный электрод | Электроны (сольв.) | Cu/CuF | ПВФ [б] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | —[216] | | | | +[152 г] |
| | +-[187, 194] | (+-) [187] | | | | | —[152 г] |
| +[198] | | +[193] | | | +[187] | | |
| +[199] | | | | | | | |
| | | | —[217] | | | | |
| +-[181] | | | —[218] | | | | |
| | | | +[204] | +-[195] | | | |
| | (—) [187] | (—) [187] | +-[209] | | | | |
| | | | +[219] | | | | |
| | | | +-[189, 190] | | | +-[191] | |

зования электрод сравнения; [б] (—) — электрод сравнения, пригодность которого сомнительна, библиографическом списке. ПВФ — поливинилферроценовый электрод [в] Диметиланилмонийбензоат

[187]. Однако в таких растворителях, как аммиак и ацетонитрил [188], где образуются комплексы, приводящие к дрейфу потенциала, электрод работает плохо

*Электрод из фторида меди* удобно использовать как электрод сравнения во фтороводороде [191].

*Таллиевый амальгамный электрод* [Tl(Hg)/TlCl(нас.), LiCl] — стабильный и обратимый электрод сравнения в таких растворителях, как диметилсульфоксид и диметилформамид [187, 192]. В аналогичных условиях можно использовать электрод из амальгамы свинца и хлорида свинца [187, 193], но для установления постоянного потенциала в этом электроде требуется более продолжительное время, чем на электроде Tl(Hg)/TlCl

*Кадмиевый амальгамный электрод* [$Cd(Hg)/CdCl_2$ (нас.), $CdCl_2 — H_2O$ (нас.), NaCl (нас.), ДМФА] [187, 194] в диметилформамиде имеет воспроизводимый устойчивый потенциал и быстро достигает равновесия. Амальгаму кадмия готовят [194] нагреванием кадмия с чистой ртутью в течение нескольких минут, после охлаждения добавляют необходимое для образования однородной массы количество ртути и фильтруют через отверстия, сделанные иголкой в фильтровальной бумаге. Исследовано изменение потенциала электрода в зависимости от содержания воды.

### 5.5.3. Редокс-электроды

В редокс-электродах оба компонента редокс-системы находятся в растворе; их относительные концентрации определяют потенциал инертного электрода, погруженного в систему. Такие электроды используют как электроды сравнения только в особых случаях, потому что потенциал зависит от концентраций двух веществ, соотношение которых следует поддерживать постоянным. Редокс-системы, рекомендуемые для использования в электродах сравнения [172], приведены в разд. 5.5.1.

*Хлоранильный электрод* представляет собой систему тетрахлорхинон (хлоранил) — тетрахлоргидрохинон; его используют как электрод сравнения в спиртах и уксусной кислоте [195], часто в присутствии избытка минеральной кислоты. Полуэлемент состоит из платинового электрода в растворе, насыщенном хлоранилином и гидрохиноном. Электрод хорошо сохраняет равновесное состояние и потенциал его стабилен при постоянной температуре и постоянной активности иона водорода.

*Поливинилферроценовый электрод* (ПВФ) представляет собой платиновый электрод, покрытый пленкой поливинилферроцена, электрохимически осажденного в окисленной форме и затем частично восстановленного, является стабильным электродом сравнения в ацетонитриле (но не в диметилформамиде) [152г]. Аналогично можно использовать и другие полимерные пленки, содержание редокс-системы.



Сведения о возможности использования тех или иных электродов сравнения в различных растворителях приведены в табл. 5.1

## 5.6. Растворители

Электролиз может происходить только в среде, проводящей электрический ток, а природа растворителя играет важную роль в направлении электрохимической реакции. При выборе растворителя следует учитывать такие факторы, как протонодонорная способность, рабочий диапазон потенциалов, диэлектрическая постоянная, способность растворять электролиты и исходные вещества, склонность к образованию ионных пар, температурный интервал, упругость пара, вязкость, токсичность и стоимость (ср. гл. 1).

**Протонодонорная способность.** Наличие протонов — одно из самых важных свойств среды, благодаря которому она может влиять на электрохимическую реакцию, особенно на реакцию восстановления. Анодные реакции обычно менее чувствительны к протонодонорной способности среды, однако от нее зависят стабильность катион-радикалов и реакционная способность некоторых нуклеофилов в реакциях анодного замещения.

При высокой протонодонорной способности протонирование исходного вещества может предшествовать стадии переноса заряда. Протонированная молекула восстанавливается при менее отрицательном потенциале, чем непротонированная. При средней протонодонорной способности непротонированная молекула восстанавливается до анион-радикала, который, быстро присоединяя протон, превращается в радикал. Последний обычно восстанавливается легче, чем исходное вещество. В апротонной среде анион-радикал, образующийся на стадии переноса заряда, может оказаться столь долгоживущим, что его можно рассматривать как конечный продукт. Анион-радикал, как правило, восстанавливается труднее, чем исходное вещество.

Высокая протонодонорная способность обычно затрудняет окисление и оно происходит при более положительных потенциалах; она также уменьшает тенденцию к отрыву протонов от катион-радикалов, которые благодаря этому достаточно стабильны в сильнокислой среде.

Изменение pH водного раствора может сказываться на последовательности восстановления различных электрохимически активных групп, на степени превращения электрохимически активных групп, направлении реакции, стереохимии образующегося продукта. Так, например, при восстановлении изоникотинамида карбоксамидная группа восстанавливается в кислой среде, а пиридиновое кольцо — при высоких значениях pH (см. гл. 18); при восстановлении ароматических нитросоединений при низком значении pH и соответствующем потенциале образуются амины, а в щелочной среде — фенилгидроксиламины (и продукты

их конденсации) (см. гл. 8); при восстановлении акрилонитрила в зависимости от протонодонорной способности среды может образоваться продукт двухэлектронного восстановления — пропионитрил или продукт одноэлектронного восстановления — адиподинитрил (см. гл. 20); при электролизе ароматических кетонов стереохимия образующихся пинаконов также зависит от pH (см. гл. 9 и 29).

Следует помнить, что при использовании апротонного растворителя трудно создать совершенно безводную среду. При вольтамперометрических измерениях, когда концентрация исследуемого вещества мала, остаточное количество воды, почти всегда находящейся в «сухом» растворе, может влиять на полученные результаты. Нужно также иметь в виду, что вода образуется при анодном окислении некоторых анионов, например перхлоратов [220—222]. Протоны также могут появляться в результате их отщепления от молекулы неводного растворителя или катиона тетраалкиламмония под действием электрогенерируемого основания (в последнем случае по механизму реакции гофмановского расщепления). Удобный способ удаления большей части кислых примесей из «апротонных» растворителей заключается в добавлении к раствору активного безводного оксида алюминия [223].

Существенный интерес представляет определение воды в «сухом» растворителе. Метод К. Фишера непригоден, если концентрация воды ниже 0,002 % (1 ммоль/л). Для определения содержания воды в некоторых циклических сложных эфирах использовали метод газовой хроматографии [224], однако введение в хроматограф растворов электролитов приводит к накоплению солей в испарителе, а иногда и к неправильным результатам из-за термического разложения электролитов. Аналитическое определение воды при длине волны 1900 нм в ближней ИК-области спектра [225] можно применять для таких растворителей, как пропиленкарбонат, однако метод непригоден для многих обычно используемых растворителей. Описан [226] метод, основанный на реакции воды с тетраацетатом свинца в бензоле; образующийся при этом диоксид свинца определяют спектрофотометрически при длине волны 499 нм; в кювете (2 мл) можно обнаружить $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % вещества. Метод применим для ряда растворителей, а также для некоторых растворов, обычно используемых в электрохимии.

Описан [227] чрезвычайно чувствительный метод с использованием насыщенной тритием воды для определения содержания воды в растворителе; эффективность осушки определяют, добавляя определенное количество воды, меченной тритием, к тщательно осушенному растворителю с последующим контролем уменьшения радиоактивности этого растворителя после обработки осушителем.

Кроме протонодонорной способности важным свойством среды (растворителя и электролита фона) является способность



служить донором атомарного водорода. Следовательно, необходимо учитывать и прочность водородных связей.

**Рабочий диапазон потенциалов.** Рабочий диапазон потенциалов в данной системе зависит от материала электрода, электролита фона, температуры [231] и растворителя. В данном разделе рассматривается только влияние растворителя. Предельные значения анодного и катодного потенциалов в некоторых обычно используемых растворителях приведены в табл. 5.2; рабочие диапазоны потенциалов оценены лишь приблизительно, поскольку они зависят от выбранных критериев отсчета.

Многие используемые растворители так трудно восстанавливаются, что предельное значение катодного потенциала в них определяет разряд фона. В то же время почти все полярные растворители подвергаются анодному окислению; это объясняется наличием полярных групп, имеющих свободную электронную пару на атомах кислорода или азота. Электроны этой пары легко переносятся на анод. Растворители, которые используют для осуществления анодных реакций при высоких потенциалах, обычно содержат электроноакцепторные группы, например циано-, карбокси-, нитро- или сульфонильную группы. Для более легко окисляющихся соединений в качестве растворителей можно использовать сульфоксиды или диалкиламиды, тогда как вода, спирты и алифатические амины при реализации анодных реакций могут быть использованы лишь в очень ограниченном диапазоне рабочих потенциалов.

**Диэлектрическая проницаемость.** От значения диэлектрической проницаемости зависит омическое сопротивление среды. Предпочтительны растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, поскольку в такой среде соли лучше диссоциированы. Относительные диэлектрические проницаемости $\varepsilon$ некоторых растворителей, широко используемых для электролиза, приведены в табл. 5.2. Эти растворители можно приближенно разделить на три основные группы: растворители с высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon > 60$), растворители со средней диэлектрической проницаемостью ($20 < \varepsilon < 50$) и растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon < 13$). К первой группе относятся такие растворители, как вода, формамид, *N*-метиламиды и пропиленкарбонат; ко второй группе — ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, метанол, нитрометан и аммиак; к третьей группе — уксусная кислота, этилендиамин, метиламин, тетрагидрофуран, диоксан и дихлорметан. Для обеспечения достаточной электропроводности концентрация электролита фона в растворителях третьей группы должна быть гораздо выше.

В ацетонитриле, пропиленкарбонате, 4-бутиролактоне, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и других амидах максимальная электропроводность полностью понизированных солей, наблюдаемая при концентрации около 1 моль/л, равна

*Таблица 5.2. Относительные диэлектрические проницаемости и предельно достижимые рабочие потенциалы $E^a$ для некоторых растворителей*

| Растворитель | $\varepsilon$ | Анодный процесс | | | | | Катодный процесс | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | рабочий электрод | электрод сравнения | электролит фона | $E$, В | литература | рабочий электрод | электрод сравнения | электролит фона | $E$, В | литература |
| $H_2SO_4$ (96—99 %-ная) | >84 | — | — | — | — | — | Hg | РДЭ | Нет | —0,7 | [208] |
| $H_2O$ | 80 | Pt | нас. КЭ | $HClO_4$ | 1,5 | — | Hg | нас. КЭ | $Bu_4NClO_4$ | —2,7 | |
| ПК[б] | 69 | Pt | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | 1,7 | [342] | Hg | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | —2,5 | [342] |
| ДМСО[в] | 46,7 | Pt | нас. КЭ | $NaClO_4$ | 0,7 | [326] | Hg | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | —2,8 | [326] |
| Сульфолан[г] | 44 | Pt | нас. КЭ | $NaClO_4$ | 2,3 | [328] | Pt | нас. КЭ | $NaClO_4$ | —4,0 | [328] |
| MeCN | 37,5 | Pt | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | 2,4 | [307] | Pt | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | —3,5 | [307] |
| ДМФА[д] | 36,7 | Pt | РДЭ | $LiClO_4$ | 1,5 | [311] | Hg | РДЭ | $Et_4NClO_4$ | —3,5 | [311] |
| $MeNO_2$ | 36,7 | Pt | нас. КЭ | $LiClO_4$ | 2,7 | [178] | Hg | нас. КЭ | $LiClO_4$ | —1,2 | [178] |
| MeOH | 33 | — | — | — | — | — | Hg | РДЭ | $Et_4NClO_4$ | —2,2 | [228] |
| МП[е] | 32 | Pt | РДЭ | $LiClO_4$ | 1,4 | [311] | Hg | РДЭ | $Et_4NClO_4$ | —3,3 | [311] |
| $(Me_2N)PO$ | 30 | Pt | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | 0,8 | [307] | Hg | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | —3,6 | [318] |
| $NH_3$ | 23 | — | — | — | — | — | Hg, Pt | РДЭ | $Bu_4NI$ | —2,3 | [196] |
| $C_5H_5N$ | 13 | Графит | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | 1,4 | [322] | Hg | РДЭ | $LiClO_4$ | —1,7 | [322] |
| $(H_2NCH_2)_2$ | 12,5 | C | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | 0,1 | [273] | Hg | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | —2,65 | [273] |
| $CH_2Cl_2$ | 8,9 | Pt | нас. КЭ | $Bu_4NClO_4$ | 1,8 | [230] | Pt | нас. КЭ | $Bu_4NClO_4$ | —1,7 | [230] |
| ТГФ[ж] | 7,4 | Pt | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | 1,8 | [211] | Pt | $Ag/Ag^+$ | $LiClO_4$ | —3,6 | [211] |
| $MeCO_2H$ | 6,2 | Pt | нас. КЭ | NaOAc | 2,0 | [272] | Hg | нас. КЭ | $Et_4NClO_4$ | —1,7 | [229] |
| $(MeOCH_2)_2$ | 3,5 | Hg | нас. КЭ | $Bu_4NClO_4$ | 0,65 | [212] | Hg | нас. КЭ | $Bu_4NClO_4$ | —2,95 | [212] |

[а] Предельно достижимый потенциал в данном растворителе зависит от электролита фона, материала электрода и плотности тока.
[б] Пропиленкарбонат. [в] Диметилсульфоксид. [г] Тетраметиленсульфон. [д] Диметилформамид. [е] Метилпирролидон. [ж] Тетрагидрофуран

приблизительно $10^{-2}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$, т. е сравнима с электропроводностью в воде при концентрации соли 0,5—1,0 моль/л.

**Растворяющая способность.** При выборе растворителя приходится идти на некоторые компромиссы. Лишь в немногих растворителях одинаково хорошо растворяются как органические соединения, так и неорганические соли. Большим недостатком воды (наряду с положительными электрохимическими свойствами) является ее неспособность растворять многие органические вещества. Этот недостаток отчасти можно исправить, используя воду в смеси с органическими растворителями, такими, как этанол, ацетонитрил, диметилформамид, диоксан, или применяя «гидротропные» электролиты фона [232], например *п*-толуолсульфонат тетраалкиламмония. Тетраалкиламмониевые соли растворимы в большинстве полярных растворителей и даже в таких менее полярных растворителях, как хлороформ и дихлорметан. Некоторые полярные растворители, например ацетонитрил и диметилформамид, хорошо растворяют органические соединения и многие соли.

Важным свойством растворителя является также способность сольватировать промежуточные катионы и анионы. Химические свойства заряженных частиц зависят от того, образуют ли они контактные ионные пары, растворитель — разделенные ионные пары или симметрично сольватированные ионы. Следовательно, редокс-потенциалы ионов зависят от природы растворителя (см., например, [233]). Знание донорных и акцепторных чисел растворителя [234, 235] позволяет предсказать его свойства как среды; в этом отношении представляют интерес и константы автопротолиза растворителя [236].

Сочетание хорошей электропроводности воды и сольватирующей способности органического растворителя используют при создании эмульсий. Так, хорошо перемешанная смесь, состоящая из водной фазы и, например, дихлорметана, в присутствии катализатора межфазного переноса была использована для реакций анодного замещения [237—240]. В некоторых случаях применяли катионную поверхностноактивную добавку [241].

**Температурный интервал и другие факторы.** Во избежание потерь растворителя желательно, чтобы растворитель находился в жидком состоянии в удобном интервале температур и чтобы упругость его паров при рабочей температуре была не слишком высока. Однако это не самое важное условие, поскольку электролиз часто проводят в герметичной системе. Упругость паров может быть значительно снижена, если использовать высококонцентрированные растворы солей. Слишком низкая упругость паров растворителя также неудобна, поскольку затрудняет его отгонку при окончательной обработке раствора.

Серьезную проблему представляют токсичность и запах растворителей. Однако создание аппаратов особой конструкции, а также специальные меры предосторожности при обращении с

такими растворителями уменьшают их вредное воздействие. Вязкость растворителя должна быть низкой, так как это облегчает процесс диффузии, а также перекачивание в системах с проточным электролитом. Однако для некоторых электроаналитических методов высокая вязкость растворителя является положительным качеством. Коэффициенты диффузии в некоторых растворителях, применяемых для электролиза, приведены в работе [242].

Применяя хиральный растворитель — (*S*,*S*)-(+)-2,3-диметокси-1,4-ди(диметиламино)бутан (ДДБ), удалось получить хиральный продукт восстановления [243].

### 5.6.1. Протонные растворители

Растворители принято делить на две группы: протонные и апротонные. К протонным относятся растворители, имеющие протоны, связанные с гетероатомами (кислоты, нейтральные растворители и некоторые основания). Растворителям, применяемым в электрохимии, посвящен обзор [244]. Электрохимические реакции в неводных системах и химия неводных растворителей описаны в монографиях [245, 246].

#### *(1) Кислоты*

Электрохимическое поведение протонированных органических соединений обычно отличается от поведения нейтральных молекул и зависит от силы кислоты, используемой в качестве протонирующего агента. Широкое применение нашли серная и уксусная кислоты, обычно содержащие небольшое количество воды. Для получения среды с высокой кислотностью следует использовать фторсульфоновую кислоту.

**Серная кислота.** Концентрированная или слегка разбавленная серная кислота — во многих отношениях превосходная среда для электролиза. Она растворяет многие органические соединения и достаточно диссоциирована, что позволяет использовать ее без добавок постороннего электролита.

Серная кислота протонирует даже очень слабые основания, например ароматические эфиры и некоторые ароматические углеводороды. Она способствует образованию ионов карбения либо путем дегидратации гидроксильных соединений, либо путем присоединения протона к двойной связи. Всеми этими свойствами в большей степени обладают «суперкислоты».

Серная кислота имеет ряд недостатков. При обработке раствора ее нельзя удалить перегонкой, поэтому раствор обычно разбавляют водой и затем экстрагируют продукт. Если необходимо нейтрализовать серную кислоту, лучше всего использовать концентрированный аммиак. Другим недостатком является способность серной кислоты окислять или сульфировать исходные соединения



В большинстве случаев электролиз в серной кислоте проводили без контроля потенциала. В полярографических исследованиях электродом сравнения служил донный ртутный электрод [208]. В серной кислоте можно осуществлять как анодные, так и катодные реакции. В качестве анода используют платину или диоксид свинца, в качестве катода — свинец, ртуть или платину.

В начале нашего столетия смесь серной кислоты и этанола (1 : 1) широко использовали как среду для электрохимического восстановления. В этой смеси растворяются многие органические соединения, однако нивелирующее действие спирта значительно снижает протонирующую способность кислоты.

**Фторсульфоновая кислота.** Это очень сильная кислота, которую используют для стабилизации катионных частиц [207, 247—250]. Чаще всего она служит средой для окисления алканов Эта кислота довольно устойчива к анодному окислению, продуктом которого является пероксидисульфурилдифторид [250].

Фторсульфоновая кислота — непроводящая среда, поэтому к ней добавляют электролит фона, например $NaSO_3F$ или $KSO_3F$, или способное к ионизации органическое соединение, например уксусную кислоту, которая, выполняя функции сильного основания, образует ион $CH_3CO^+$. В среде $FSO_3H$ пентафторид сурьмы проявляет свойства кислоты.

В качестве электродов сравнения в этой среде обычно используют водородный электрод [248] или Au (нас.)/$Au^{3+}$ [207], однако, чтобы избежать ошибки, обусловленной неопределенным значением межфазного потенциала, рекомендуют использовать внутренний электрод сравнения типа системы перилен$^{1+}$/перилен$^{2+}$ [2496]. Аналогичным образом можно использовать перфторсульфоновые кислоты [251].

**Фтороводород.** Фтороводород, используемый для электрохимического фторирования органических соединений [252—255], является перспективным растворителем для электрохимических исследований. Он имеет высокую диэлектрическую постоянную (80 при 0 °C), менее вязок, чем вода, прозрачен при ультрафиолетовом облучении в диапазоне до 165 нм и трудно окисляется. Это сильно протонирующий растворитель, который в отличие от серной кислоты не является окислителем. Он растворяет фториды многих металлов, образуя высокопроводящие растворы, кроме того в нем растворимы и многие органические соединения. Главные недостатки фтороводорода — токсичность, способность разрушать стекло, и сравнительно низкая температура кипения (19,5 °C). Вследствие низкой температуры кипения фтороводород легко вспенивается, о чем следует помнить при конструировании ячеек. Практические вопросы работы с фтороводородом рассмотрены в работе [256]

Для хранения фтороводорода используют сосуды из меди, никеля, магния, алюминия, на которых образуется защитное фторидное покрытие, или платины, а также из пластмасс,

например полипропилена, тефлона, поливинилиденфторида (Viton); прозрачные окошки в ячейках можно сделать из поли(трифторхлорэтилена) (Kel—F), а капилляр для ртутного капающего электрода — из тефлона [257]. Промышленный фтороводород (99,5 %-й) выпускают в стальных баллонах. Примеси удаляют перегонкой [258] или электролизом [259]. Следует помнить, что при электрохимическом удалении воды образуется взрывоопасный $F_2O$ [255].

Рабочий диапазон потенциалов в катодной области довольно ограничен из-за выделения водорода, тогда как в анодной области можно достичь значений потенциала около +2,5 В (отн. нас. КЭ). В качестве электролита фона можно использовать фторид натрия или калия; добавление этих солей снижает протонирующую способность растворителя. Растворимость NaF составляет около 30 г на 100 г HF; другие фториды, например LiF, KF, CsF, $NH_4F$, AgF и TlF очень хорошо растворимы в жидком HF. Кислотность HF можно увеличить добавлением $BF_3$ или $SbF_5$.

Среди нескольких пригодных типов электродов сравнения обратимым в HF является водородный электрод [189, 190], который можно использовать как в электроаналитических исследованиях, так и в препаративных работах [190]; для этих же целей применяли фторид ртути [260—262] и фторид меди [191, 256].

**Трифторуксусная кислота.** Трифторуксусную кислоту используют в основном в качестве среды при проведении процессов окисления [263—265]; ее диэлектрическая постоянная равна 8,4 [266, 267], а температура кипения составляет 72,5 °С. Несмотря на невысокую электропроводность электролиз в этой кислоте можно проводить без добавления электролита фона [268]. Основное достоинство трифторуксусной кислоты состоит в том, что в ней стабильны многие катион-радикалы. Эту кислоту иногда используют в смеси с ее ангидридом и дихлорметаном [269].

**Уксусная кислота.** Уксусная кислота — хороший растворитель для многих органических соединений и некоторых неорганических солей. Она имеет довольно низкую диэлектрическую постоянную, поэтому для получения достаточно электропроводных растворов необходима высокая концентрация электролита ($\geqslant 0{,}5$ *М*).

Уксусную кислоту используют как растворитель при ацетоксилировании [270 –272], а также для проведения реакций в кислой среде, где нежелательно присутствие серной кислоты. Кислотность можно повысить, добавляя хлорную кислоту к уксусной кислоте, содержащей необходимое количество уксусного ангидрида для связывания воды, вводимой с хлорной кислотой.

Электролитами фона обычно служат NaOAc, $NH_4OAc$, LiCl, HCl, $H_2SO_4$, $HClO_4$, $NaClO_4$, $Bu_4NClO_4$ и $Bu_4NBF_4$. Природа электролита фона может влиять на распределение продуктов



реакции. Так, анодное ацетоксилирование приводит к различным результатам в NaOAc/HOAc и $Bu_4NBF_4$/HOAc.

В уксусной кислоте используют несколько типов электродов сравнения. Хлорсеребряный электрод [195] обратим в этой среде; применяют также следующие электроды: [$Hg/Hg_2Cl_2$ (нас.), LiCl (нас.), HOAc], являющийся аналогом насыщенного каломельного электрода [272], ртутный донный электрод (РДЭ) [274] и Ag/AgCl [186].

Предельное значение катодного потенциала в уксусной кислоте составляет около —1,7 В (отн. нас. КЭ), а лимитирующей реакцией является выделение водорода. Предельное значение анодного потенциала около +2,0 В (отн. нас. КЭ), если электролитом является NaOAc [272]; вероятная лимитирующая реакция — разряд ацетат-ионов.

Уксусную кислоту можно очистить частичным вымораживанием [272] или перегонкой над $CrO_3$ [275] в присутствии уксусного ангидрида; $CrO_3$ окисляет примеси и действует как кислотный катализатор при взаимодействии воды и уксусного ангидрида. Избыток уксусного ангидрида позволяет значительно сдвинуть влево равновесие реакции $2AcOH \rightleftharpoons Ac_2O + H_2O$ [276]. Разновидности этого метода очистки описаны в работах [203, 274].

**Другие кислоты.** В качестве растворителей для электролиза используют также метансульфокислоту [277] и муравьиную кислоту.

### *(2) Нейтральные растворители*

К ним относятся вода, одно- и многоатомные спирты, а также простые моноэфиры многоатомных спиртов. Нередко используют и водно-спиртовые смеси; такие смешанные растворители сохраняют до некоторой степени положительные свойства воды и обладают более высокой способностью растворять органические соединения.

**Вода.** Вода - лучший растворитель для электролиза, хотя и имеет некоторые недостатки. В некоторых случаях лучше использовать не воду, а апротонный растворитель, так как установить механизм электродной реакции в нем нередко легче, чем в воде. Часто процессы в водных растворах осложнены адсорбционными явлениями, в то время как во многих органических растворителях адсорбция наблюдается гораздо реже. Рабочий диапазон анодных потенциалов в воде очень ограничен, кроме того, многие органические соединения плохо растворимы в воде Для повышения растворимости используют добавки «гидротропных» солей (см. разд. 5.7.1).

**Метанол.** По электрохимическому поведению метанол несколько напоминает воду. Метанол — подходящий растворитель для проведения анодных реакций типа реакции Кольбе и метоксилирования; его можно использовать вместо воды для реакций восстановления, если растворимость органического соединения в воде очень низка. Метанол имеет довольно высокую

диэлектрическую постоянную ($\varepsilon = 33$), находится в жидком состоянии в интервале температур —98—+64 °С и его легко удалить при обработке.

В метаноле растворимы сравнительно немногие электролиты, например $NH_4Cl$, LiCl, HCl, KOH, KOMe, $NaClO_4$ и соли тетраалкиламмония. Для осуществления процессов восстановления удобно использовать раствор HCl в метаноле, так как этот раствор обладает высокой электропроводностью и оба компонента легко отделить от продукта реакции.

Электроды сравнения, используемые в воде, например $Hg/Hg^+$ и $Ag/Ag^+$, в большинстве случаев пригодны и для метанола. Рабочий диапазон потенциалов для препаративного электролиза приблизительно тот же, что и в воде, но метанол менее удобен для электроаналитических исследований.

Метанол обычно используют без дополнительной очистки; для осушки его обрабатывают магнием [278].

**Другие спирты.** Этанол и высшие спирты имеют более низкие диэлектрические постоянные и хуже растворяют электролиты. В основном их используют в смесях с водой или серной кислотой.

### (3) *Основные растворители*

К основным протонным растворителям относятся аммиак, а также первичные и вторичные амины. Эти растворители обладают способностью сольватировать электроны, а сольватированные электроны обладают специфическими восстановительными свойствами (см. гл. 27). Основные растворители позволяют вести восстановление в протонной среде в присутствии очень сильного основания — сопряженного основания растворителя.

**Аммиак.** При использовании аммиака в качестве растворителя для электрохимических реакций возникает ряд трудностей, связанных с тем, что он находится в жидком состоянии лишь в интервале температур от —77,7 до —33,4 °С. Эти трудности преодолевают различными путями: проводя электролиз в низкотемпературном термостате [279], снабжая ячейку эффективным обратным холодильником [280], используя аппаратуру для работы при высоком давлении [281]. В качестве среды для электрохимических исследований применяли даже аммиак, находящийся в сверхкритическом состоянии [282], использовали также концентрированные (5—10 *М*) растворы в аммиаке различных солей, например $NH_4SCN$, $NH_4I$, $LiNO_3$, $LiClO_4$, NaSCN и NaI [283], поскольку упругость пара аммиака над такими растворами при умеренной температуре ниже 1 атм. Легкость очистки и низкая стоимость аммиака по сравнению с другими аминами делают его использование предпочтительным для крупномасштабных электрохимических процессов.

Диэлектрическая постоянная аммиака равна 23,7 (при —36 °С); в нем хорошо растворимы неорганические соли. Он может действовать и как кислота, и как основание; самая сильная кислота в аммиаке — ион аммония, самое сильное основание — ион амида. Значения p$K$ некоторых слабых кислот в $NH_3$ при —60 °С приведены в работах [284, 285].

Сочетание низкой протонодонорной способности аммиака и необходимости использования низкой температуры при работе с ним делает аммиак удобной средой для электрохимического исследования частиц, обладающих сильными основными свойствами, например дианионов [49, 286]. В некоторых случаях важное значение имеет низкая способность аммиака к отщеплению атома водорода [287].

Помимо упомянутых выше в качестве электролитов фона можно использовать $NH_4Cl$, $NH_4NO_3$, $KNO_3$ и $NaClO_4$; соли тетраалкиламмония в основном довольно слабо растворимы в аммиаке. Электролиз в аммиаке обычно проводят без электрода сравнения. Для вольтамперометрических измерений в качестве электродов сравнения можно использовать $Zn(Hg)/ZnCl_2$ [182] или $Pb/Pb^{2+}$ [196, 279, 288]; в полярографии применяют и донную ртуть [196].

Аммиак использовали главным образом при осуществлении катодных реакций, и лишь в некоторых случаях при реализации процессов окисления [280, 283], поскольку диапазон потенциалов в анодной области сильно ограничен. Лимитирующая анодная реакция — окисление до азота и протонов [289]. Лимитирующая катодная реакция — переход электронов в растворитель; потенциал этой реакции равен $\approx$ —2,3 В (отн. РДЭ) в растворе, насыщенном иодидом тетрабутиламмония. При электрохимическом генерировании сольватированных электронов потенциал определяется поверхностной концентрацией электронов, поэтому внешний электрод сравнения не нужен.

Аммиак очищают обработкой натрием с последующей перегонкой, при необходимости перегонку можно повторить. Концентрация паров аммиака в воздухе не должна превышать 0,0025 %.

**Метиламин.** Электрохимическое поведение метиламина очень похоже на поведение аммиака. Метиламин находится в жидком состоянии в более удобном температурном интервале ( —93,45 ÷ ÷ —6,3 °С), однако имеет неприятный запах и низкую температуру кипения. Его диэлектрическая постоянная довольно низка (11,4 при —10 °С), однако электропроводность раствора LiCl в метиламине достаточна для проведения препаративного электролиза. Подобно аммиаку метиламин обладает как кислыми, так и основными свойствами.

Метиламин применяли главным образом для препаративного электролиза [290, 291], не используя электроды сравнения. Возможно, что электроды сравнения типа $Zn(Hg)/Zn^{2+}$, с которым работают в аммиаке и этилендиамине, можно использовать и в растворах метиламина.

Метиламин применяют исключительно в процессах восстановления, главным образом как растворитель для электрогене-

рирования сольватированных электронов. Его использование для анодных реакций сильно ограничено. Очищают метиламин перегонкой над натрием. Концентрация паров метиламина в воздухе не должна превышать 0,001 %.

**Этилендиамин.** Этилендиамин (ЭДА) — первичный амин, находящийся в жидком состоянии в более удобном диапазоне температур (11—117 °С), чем метиламин. Его диэлектрическая постоянная равна 12 (т. е. почти такая же, как у метиламина) В ЭДА растворимы многие неорганические соли, а растворимость ряда органических соединений выше, чем в аммиаке.

В качестве электролитов фона можно использовать LiCl, $NaNO_3$ и соли тетраалкиламмония. Для электрохимического генерирования сольватированных электронов используют главным образом LiCl [292, 293]. Электрод сравнения Zn(Hg)/$Zn^{2+}$ обратим в ЭДА [294], можно применять донную ртуть [215] или водный каломельный электрод, который контактирует со средой через подходящий солевой мостик.

Этилендиамин довольно легко окисляется на аноде, но устойчив к восстановлению; лимитирующей катодной реакцией является разряд катионов или переход электронов с катода в раствор. Этилендиамин очищают многократным кипячением с обратным холодильником и перегонкой над натрием [295]. Концентрация паров ЭДА в воздухе должна быть не выше 0,001 %.

С тем же успехом можно использовать другие первичные или вторичные (алифатические или циклические) амины.

### 5.6.2. Апротонные растворители

Использование апротонных растворителей представляет интерес в тех случаях, когда водные растворы не обладают нужными свойствами или имеют нежелательные свойства. Дефицит протонов значительно упрощает установление механизма электродной реакции. Промежуточные частицы (например, анион-радикалы) более стабильны в отсутствие протонов и схема реакции упрощается

Из-за дефицита протонов в апротонных растворителях добавляемые в раствор реагенты (например, электрофилы) успешно конкурируют с протонами в реакциях с промежуточными частицами.

«Сухие» апротонные растворители обычно содержат некоторое количество воды, что необходимо особо учитывать при проведении вольтамперометрических исследований, т. е. в условиях, когда концентрации воды и субстрата должны быть приблизительно одинаковы

Вода, содержащаяся в обычных апротонных растворителях, таких, как диметилформамид и диметилсульфоксид, является довольно слабым донором протонов [296], и протонирование промежуточных частиц основного характера (аннон-радикалов, анионов, дианнонов) проходит в основном за счет примесей. При



проведении препаративного электролиза вода может вновь протонировать эти примеси, а в том случае, когда электролитом фона служат соли тетраалкиламмония (кроме солей тетраметиламмония), протонирование может происходить при взаимодействии с катионами (расщепление по Гофману). Концентрацию таких протонирующих примесей можно уменьшить обработкой активным оксидом алюминия [35, 223].

При выборе осушителя следует иметь в виду, что его способность поглощать воду в вакууме и в среде растворителя различна, поэтому активность осушителя изменяется в зависимости от природы растворителя

Когда к апротонному растворителю, содержащему тетраалкиламмониевые соли, для введения в продукт дейтерия добавляют оксид дейтерия, промотируемое основанием расщепление по Гофману мешает этому процессу, поскольку оксид дейтерия разбавляется водой. Этого можно избежать, проводя восстановление в присутствии суспендированного сухого диоксида кремния. Последний, связывая воду, понижает основность среды, тем самым затрудняя процесс отщепления [297]. Однако диоксид кремния не эффективен, если побочной реакцией является отщепление водорода от растворителя или электролита фона.

Для определения механизма реакций часто используют контролируемое добавление подходящего донора протонов или электрофила (в реакциях восстановления) или нуклеофила (в реакциях окисления). Протонодонорная способность изменяется в следующем ряду: хлорная кислота > уксусная кислота ≥ фенол > спирт. В качестве доноров протонов можно использовать также С-кислоты (например, малоновый эфир) или N-кислоты (например, мочевину). В качестве оснований применяют пиридин, карбоксилат-ионы, алкоксиды или соли малонового эфира. Иногда необходимо установить, какие свойства, основные или нуклеофильные, определяют поведение исследуемого (в электрохимическом эксперименте) соединения. Ответ на этот вопрос может дать сравнение эффекта использования двух оснований с приблизительно равными значениями p$K$, но с различной нуклеофильностью, например пиридина и 2,6-диметилпиридина.

В отсутствие донора протонов «апротонный» растворитель сам может быть донором протонов; сопряженное основание такого растворителя может выступать как нуклеофил по отношению к исходному веществу и промежуточным частицам.

Следует заметить также, что в органических растворителях электрохимические процессы могут протекать проще, чем в водных растворах, из-за уменьшения роли адсорбции в органической среде

**Ацетонитрил.** Ацетонитрил — полярный апротонный растворитель, наиболее часто применяемый как для анодных, так и для катодных реакций. Это превосходный растворитель для многих органических веществ и некоторых органических и неорга-

в ацетонитриле имеют достаточную электропроводность благодаря довольно высокой диэлектрической проницаемости ацетонитрила ($\varepsilon = 37$). Ацетонитрил токсичен, концентрация его паров в воздухе должна быть не выше 0,002 %.

Помимо ценных электрохимических свойств ацетонитрил обладает качествами, крайне важными для УФ-спектроскопии; он оптически прозрачен вплоть до 190 нм. Более того, это удобный растворитель при исследованиях методом спектроскопии ЭПР, применяемым для изучения радикалов, образующихся при электролизе.

В жидком состоянии ацетонитрил находится в интервале температур $-45 \div +82$ °С, что удобно для разнообразных задач препаративного электролиза; относительно низкая температура кипения этого растворителя позволяет легко удалять его. На газожидкостной хроматограмме пик ацетонитрила может иметь «хвост», если не использовать колонку с подходящей полярной фазой.

Ацетонитрил имеет широкий рабочий диапазон потенциалов в катодной и анодной областях. В обеих областях предельные значения потенциалов определяются электродными реакциями ионов электролита фона. В присутствии ионов натрия или лития предельное значение области рабочих потенциалов определяется разрядом этих ионов; однако в отличие от лития натрий далее реагирует с ацетонитрилом. Четвертичные аммониевые ионы восстанавливаются с одновременным дезалкилированием. Перхлорат-ионы (широко применяемые в электролитах фона) разряжаются до перхлорат-радикалов, которые, по-видимому, быстро образуют кислород и радикалы диоксида хлора [222]. Перенос протонов в ацетонитриле — довольно медленный процесс. Константа автопротолиза равна 33,2 [236].

В качестве электролита фона в ацетонитриле обычно применяют $NaClO_4$, $LiClO_4$, соли тетрабутиламмония (хлорид, бромид, иодид, перхлорат и тетрафторборат), а также другие соли тетраалкиламмония. $AgNO_3$ и $AgClO_4$ очень хорошо растворимы в ацетонитриле; AgCl мало растворим, особенно в присутствии хлорид-ионов.

Электрод $Ag/Ag^+$ [175, 176], обратимый в ацетонитриле, используют как электрод сравнения. Довольно часто применяют водный насыщенный каломельный электрод с подходящим жидкостным мостиком [196]; данные по различным электродам сравнения приведены в работе [197]. Электрод $Hg/Hg^+$ неустойчив в ацетонитриле, так как соль ртути(I) разлагается [298]. Стабильным в ацетонитриле является платиновый электрод, покрытый пленкой поливинилферроцена [152г].

Ацетонитрил обычно содержит примеси: акрилонитрил, уксусную кислоту, альдегиды, амины и воду. Для его очистки предложено несколько методов [299, 300]. Один из этих методов заключается в многократной перегонке над $P_2O_5$, с последующей



фракционной перегонкой над $K_2CO_3$ [177]. В результате получают чистый продукт, однако метод требует больших затрат времени и приводит к потере ацетонитрила из-за его полимеризации; полимеризация не идет, если вместо $P_2O_5$ использовать $B_2O_3$ [301]. Для очистки ацетонитрила предложена обработка $CaH_2$ [302], но таким способом нельзя удалить следы ароматических углеводородов, кроме того, $CaH_2$ — малоэффективный осушитель для ацетонитрила [301]. Для удаления акрилонитрила, кипящего на 4 °С ниже ацетонитрила, рекомендуют обработку NaH [303] или азеотропную перегонку с этанолом [304].

После удаления примесей реакцией с бензоилхлоридом, а затем с $KMnO_4$ с последующей тщательной перегонкой получают продукт, пригодный для электрохимических и спектроскопических исследований [305]. Другой метод заключается в обработке ацетонитрила сначала $N_2O_4$, затем $CaH_2$ и перегонке в атмосфере азота над $CaH_2$. После этого продукт очищают, пропуская через колонку с активирующим оксидом алюминия [298, 312].

Воду из ацетонитрила можно удалить азеотропной перегонкой [306, 307] или обработкой молекулярными ситами 3А, которые для осушки ацетонитрила более эффективны, чем 4А [301].

Как и в случае других относительно инертных растворителей не существует универсального способа очистки ацетонитрила, позволяющего получать продукт, который пригоден для всех случаев применения. Следовательно, способ очистки следует выбирать для каждого конкретного случая использования растворителя.

Чистый ацетонитрил не слишком гигроскопичен. Продукт, полученный указанными выше способами, может храниться в течение нескольких месяцев без ухудшения свойств; содержание воды приблизительно 1 ммоль. Для очистки и хранения ацетонитрила рекомендуют пользоваться одной и той же стеклянной аппаратурой.

Электролиз в ацетонитриле в отсутствие специально добавляемых доноров протонов может сопровождаться образованием аниона $(CH_2CN)^-$, который действует как нуклеофил на электрофильные центры [308].

В качестве растворителей для электролиза были исследованы и другие алифатические и ароматические цитрилы. Бутиронитрил рекомендуют как наилучший растворитель для низкотемпературных электрохимических процессов [83]; в некоторых случаях можно использовать пропионитрил, поскольку он менее гигроскопичен, чем ацетонитрил [313]. Бензонитрил может быть использован в тех случаях, когда желательно избежать реакции отрыва атома водорода от растворителя.

**Диметилформамид (ДМФА).** Диметилформамид — полярный растворитель с диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 37$), такой же, как у ацетонитрила. Это хороший растворитель для большинства органических соединений и многих органических

и неорганических перхлоратов и органических фторборатов Вследствие этого ДМФА широко используют в электрохимических исследованиях. Однако он гидролизуется с образованием легко окисляемого диметиламина и муравьиной кислоты (восстановитель).

Диметилформамид находится в жидком состоянии в удобном интервале температур (—61 ÷ +153 °С), хотя довольно высокая температура кипения затрудняет его удаление при обработке раствора перегонкой. ДМФА уступает ацетонитрилу в качестве растворителя для УФ-спектроскопии. Следует избегать его попадания на кожу; концентрация паров ДМФА в воздухе не должна превышать 0,001 %.

ДМФА имеет удобный рабочий диапазон потенциалов в катодной области (сравнимый с ацетонитрилом), но в анодной области этот диапазон менее удобен. В присутствии неорганических ионов их разряд является катодной лимитирующей реакцией; если же в растворе находятся ионы тетраалкиламмония, катодной лимитирующей реакцией может быть как восстановление растворителя, так и разряд катиона. Анодная лимитирующая реакция на платиновом электроде — окисление ДМФА, включающее отрыв электрона от атома азота. Константа автопротолиза равна 29,4 [236].

В качестве электролитов фона часто применяют перхлораты или фторбораты тетраалкиламмония, но можно использовать также I iCl или $NaClO_4$. Электродом сравнения может служить модифицированный Ag/AgCl-электрод [187, 194], электроды $Cd(Hg)/Cd^{2+}$ [187, 194] или $Na(Hg)/Na^+$ [181].

Для многих целей можно использовать товарный ДМФА, осушенный с помощью молекулярных сит. Следует отметить, что во время перегонки при атмосферном давлении ДМФА разлагается. Наиболее удобный способ его очистки — пропускание через колонку, наполненную оксидом алюминия (например, Woelm $Al_2O_3$ I степени активности [304]. Другие методы включают сушку $CuSO_4$ (с одновременным удалением аминов) [309], азеотропную перегонку с бензолом или фильтрование через молекулярные сита [310] с последующей фракционной перегонкой при пониженном давлении. Безводный ДМФА получить трудно, но для многих целей небольшое содержание воды не имеет значения. Примесь *N*-метилформамида может играть роль донора протонов или другим путем влиять на последующие реакции [336].

***N*-Метилпирролидон.** В отличие от ДМФА, обладающего гигроскопичностью и довольно легко гидролизующегося, *N*-метилпирролидон (МП), который можно рассматривать как дизамещенный амид, менее подвержен гидролизу благодаря циклической структуре. Продукт его гидролиза не является восстановителем как муравьиная кислота, образующаяся из ДМФА.

*N*-Метилпирролидон пока не нашел широкого применения [311], однако, возможно, что вследствие более высокой устойчивости он в ряде случаев может заменить ДМФА [311в]. Концентрация паров МП в воздухе не должна превышать 0,01 %.

*N*-Метилпирролидон, подобно ДМФА, находит ограниченное применение для реакций окисления, его используют для проведения катодных реакций. Относительная диэлектрическая проницаемость его равна 32, в нем растворимы соли и органические вещества того же типа, что и в ДМФА. В жидком состоянии этот растворитель находится при температурах от —24 до 205 °С, диапазон рабочих потенциалов приблизительно тот же, что и для ДМФА. Ртуть в контакте с продуктами ее окисления используют как электрод сравнения; в *N*-метилпирролидоне этот электрод более стабилен, чем $Ag/Ag^+$-электрод [311].

Другие органические амиды, такие, как формамид, *N*-метилформамид и *N*-метилацетамид, имеющие высокие диэлектрические постоянные, также исследовали в качестве растворителей для электрохимических процессов. Однако ни один из них не обнаружил существенных преимуществ по сравнению с ДМФА или МП, а в некоторых отношениях эти растворители оказались менее удобны.

**Гексаметилтриамидофосфат (ГМФТА*, гексаметапол)** — полярный растворитель, способный сольватировать электроны. Даже в среде, состоящей из его смеси с этанолом [67 % (мол.) этанола, 33 % (мол.) ГМФТА], процесс восстановления может осуществляться под действием сольватированных электронов [314, 316]. Считают, что ГМФТА селективно адсорбируется на электроде, образуя вблизи электрода слой с низкой протонной активностью.

ГМФТА находится в жидком состоянии в интервале температур 7,2—235 °С; его относительная диэлектрическая проницаемость равна 30 (при 20 °С); он сильно сольватирует катионы и слабо — анионы. В отличие от карбоксамидов (например, ДМФА) на него не действуют водные растворы щелочей при температуре ниже 80 °С. Этот растворитель устойчив к действию нуклеофильных реагентов [316], однако под действием света и кислорода образует пероксиды [315].

ГМФТА неограниченно смешивается с водой; его можно экстрагировать из воды хлороформом, образующим с ним комплексы [180], $K(CHCl_3/H_2O) = 5{,}5$ [317]. Основность этого растворителя несколько выше, чем основность диметилформамида. В нем растворимы LiCl, $LiClO_4$, $NaClO_4$ и $R_4NClO_4$. В качестве электрода сравнения можно использовать $Ag/Ag^+$-электрод [318]. Была исследована сольватация катиона фонового электролита в ГМФТА [319]. При использовании $R_4NClO_4$ на ртутном электроде можно работать в диапазоне потенциалов от +0,14 до —3,35 В (отн. $Ag/Ag^+$) [315]. ГМФТА очищают фракционной вакуум-перегонкой; т. кип. 88—92 °С (3 мм рт. ст.), 68—70 °С (1 мм рт. ст.)

* Сокращенное название образовано от широко распространенного, но менее правильного названия — гексаметилфосфотриамид — *Прим. ред*

Для очистки ГМФТА проводят кипячение с обратным холодильником над BaO, затем фракционную вакуум-перегонку, кипячение с обратным холодильником над натрием и, наконец, вакуум-перегонку [319]. По другому способу осуществляют фракционную перегонку над $CaH_2$, затем пропускают через колонку с активированным оксидом алюминия, после чего выдерживают над пиреном и натрием; получаемый продукт после вакуум-перегонки содержит лишь незначительное количество примесей [320].

ГМФТА, подобно ДМФА, не пригоден для анодных реакций из-за легкого окисления атомов азота. Для катодных реакций рабочий диапазон потенциалов в присутствии LiCl достигает значения, при котором начинается переход электронов в раствор. До сих пор ГМФТА не нашел широкого использования в электрохимических экспериментах, несмотря на его ценные качества, так как он обладает канцерогенными свойствами [326]

**Пиридин.** Пиридин — достаточно сильное основание и хороший нуклеофил. Несмотря на довольно низкую диэлектрическую проницаемость пиридина ($\varepsilon = 12$), многие соли растворимы в нем и образуют растворы с хорошей электропроводностью. В отличие от большинства оснований пиридин, будучи электронодефицитным $\pi$-электронным гетероароматическим соединением, весьма устойчив к окислению.

Пиридин находится в жидком состоянии в интервале температур $-41 \div +115$°C; он смешивается с водой, и хорошо растворяет многие органические соединения. Такие соли, как $LiNO_3$, LiCl, $LiClO_4$, NaI, KSCN и соли тетраалкиламмония растворимы в пиридине. В качестве электродов сравнения можно использовать $Ag/Ag^+$ [201] или донный ртутный электрод. Вопросы взаимодействия растворенного вещества с пиридином (растворитель) рассмотрены в работе [321].

Диапазон рабочих потенциалов в пиридине от —2,3 В (отн $Ag/Ag^+$, РКЭ, $Bu_4NI$) [201] до +1,4 В (отн $Ag/Ag^+$, графит $LiClO_4$) [322]. Катодной лимитирующей реакцией может быть разряд катиона, а анодной — отрыв электрона от пиридина, с вероятным образованием иона (пиридил-2)пиридиния.

Пиридин используют не только в качестве растворителя, но и как трудно окисляемый нуклеофил [176]. Пиридин пригоден для многих целей; его можно осушить с помощью молекулярных сит типа 4А. Концентрация паров пиридина в воздухе должна быть не выше 0,0005 %.

**Диметилсульфоксид.** Диметилсульфоксид (ДМСО) превосходный растворитель для многих неорганических солей и органических веществ. Его трудно восстановить и окислить электрохимическим способом. Он имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 47$). Таким образом, ДМСО имеет ряд свойств, которые необходимы для растворителя, используемого для электролиза, и может найти самое широкое применение



в электрохимии [323]. В жидком состоянии ДМСО находится в диапазоне температур 18 — 189°C, что несколько затрудняет его удаление при обработке раствора.

При использовании ДМСО в качестве растворителя для электролиза следует помнить, что он не всегда инертен и в определенных условиях обладает высокой реакционной способностью. Диметилсульфоксид непригоден для УФ-спектроскопии. Константа его автопротолиза равна 31,8 [236].

Диметилсульфоксид малотоксичен, однако он быстро всасывается в кожу. Так, через несколько минут после попадания капли этого растворителя на кожу во рту ощущается его сладковатый вкус. Он способен переносить растворенные токсичные материалы, которые сами не могут проникать через кожу.

В ДМСО растворимо много солей и поэтому выбор электролита фона менее ограничен, чем в большинстве неводных растворителей. Так, в нем растворимы перхлораты, даже $KClO_4$, нитраты и галогениды, в то время как фторнды, цианиды, сульфаты и карбонаты нерастворимы. В качестве электролита фона можно использовать не только $NaClO_4$, LiCl, $NaNO_3$, соли тетраалкиламмония, но и $NH_4PF_6$, и NH4SCN. Диметилсульфоксид способен сольватировать ионы, что существенно при проведении непрямой электрохимической гидродимеризации, например, акрилонитрила (см. гл. 27).

Константа равновесия самоионизации ДМСО равна $5 \cdot 10^{-3}$(25°C). Сопряженное основание $(CH_3SOCH_2)^-$, которое образуется при восстановлении, когда ДМСО выступает в качестве донора протонов, является довольно сильным основанием и очень хорошим нуклеофилом и может атаковать электрофильные центры или радикалы [324].

Предельное значение рабочего потенциала ДМСО в катодной области при использовании ртутного электрода определяется разрядом катиона. В отличие от лития калий и натрий взаимодействуют с ДМСО; ионы тетраалкиламмония восстанавливаются в ДМСО при потенциале около —2,8 В (отн. нас. КЭ) [325]. Анодная лимитирующая реакция на платиновом электроде — окисление ДМСО; при этом, вероятно, происходит отрыв одного из электронов свободной электронной пары, однако эта реакция еще не изучена.

Электродом сравнения для полярографических исследований может служить водный или метанольный каломельный электрод [187], контактирующий с ДМСО через подходящий солевой мостик во избежание загрязнений. По-видимому, наиболее стабильны в ДМСО амальгамные электроды сравнения, например Tl(Hg)/TlCl [192] или Li(Hg)/LiCl [183].

ДМСО несколько гигроскопичен, основная примесь в выпускаемом промышленностью ДМСО — вода. Его запах обусловлен присутствием диметилсульфида. Для многих целей ДМСО можно использовать без дополнительной очистки или после осушки (встряхивание со смесью CaO и MgO или

пропускание через колонку с молекулярными ситами). Для дальнейшей очистки можно использовать фракционную перегонку или кристаллизацию. Рекомендуют [327] проводить фракционную кристаллизацию с последующей двукратной фракционной перегонкой в вакууме (первая перегонка на колонке, заполненной активированным углем, вторая — на колонке с вращающейся лентой). При работе следует избегать попадания влаги в чистый ДМСО.

**Сульфолан.** Из всех сульфонов для электрохимических исследований наиболее пригоден сульфолан (тетрагидротиофен-1,1-диоксид, тетраметиленсульфон). Он находится в жидком состоянии в широком температурном интервале (28,6—285 °С). При приготовлении 0,1 *М* растворов солей в сульфолане температура замерзания не превышает 25 °С. Сульфолан имеет довольно высокую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 43$ при 20 °С). Он химически устойчив к действию восстановителей и окислителей, очень хорошо растворяет органические соли. Одним из его недостатков является довольно высокая гигроскопичность.

Диапазон рабочих потенциалов достаточно широк как в анодной, так и в катодной области. Лимитирующей катодной реакцией является, вероятно, разряд электролита фона, а лимитирующей анодной реакцией — окисление растворителя. Предельный анодный потенциал на платиновом аноде на фоне $NaClO_4$ равен около +2,3 В, а предельный катодный потенциал равен —4 В (отн. $Ag/Ag^+$) [328]. В качестве электролитов фона можно использовать $NaClO_4$, $LiClO_4$, $NH_4PF_6$ и соли тетраалкиламмония. Электродами сравнения могут служить $Ag/Ag^+$ [328, 329], Ag/AgCl [330] или водный насыщенный каломельный электрод [331] с подходящим солевым мостиком.

Сульфолан можно очистить фракционной кристаллизацией с последующей фракционной перегонкой при пониженном давлении [331] или обработкой водным раствором пероксида водорода с последующей экстракцией $CH_2Cl_2$ и фракционной перегонкой [328]. Методы очистки обсуждаются в работе [332].

Сульфолан применяют как растворитель для анодных реакций вместо ацетонитрила и нитрометана. При проведении реакций восстановления в сульфолане он не имеет преимуществ по сравнению с такими растворителями, как ацетонитрил, ДМФА и ДМСО и поэтому его используют только в особых случаях.

Из других сульфонов можно назвать диметилсульфон, который тоже используют в качестве среды для электрохимических исследований [333, 334]. Из-за высокой температуры плавления (109 °С) такая среда не удобна при работе с органическими соединениями.

**Пропиленсульфит.** Из серусодержащих растворителей для электрохимических экспериментов наиболее подходящим оказался пропиленсульфит [335]. Его относительная диэлектрическая проницаемость равна 33, он образует хорошопроводящие растворы с солями, подобными $LiClO_4$, и не реагирует с литием. Этот растворитель еще не использовали для электролиза органических соединений.

**Нитрометан.** Нитрометан — один из немногих растворителей, пригодных для анодных реакций, в том числе для анодного сочетания ароматических углеводородов. Он находит ограниченное применение для катодных реакций, но его используют в тех случаях, когда необходимо создать инертную среду по отношению к некоторым активным галогенсодержащим соединениям. Он находится в жидком состоянии в диапазоне температур от —28 до 101 °С. Относительная диэлектрическая проницаемость нитрометана равна 37, однако диссоциация солей в нем выражена слабее, чем можно было бы ожидать.

В нитрометане растворимы лишь немногие неорганические соли. В качестве электролита фона можно использовать $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ и соли тетрабутиламмония. Электродами сравнения могут быть $Ag/Ag^+$ или Ag/AgCl [178].

На платиновом электроде анодный потенциал может составлять до 3 В (отн. Ag/AgCl), при этом лимитирующей реакцией является разряд электролита фона. Диапазон рабочих потенциалов в катодной области очень сильно зависит от содержания в нитрометане воды.

Нитрометан очищают многократной промывкой раствором гидрокарбоната, серной кислотой и водой с последующей сушкой и фракционной перегонкой; после такой обработки содержание воды составляет 5—8 ммоль. Другой способ включает фракционную перегонку при пониженном давлении с последующим многократным фракционным вымораживанием [337]. Концентрация паров нитрометана в воздухе должна быть не выше 0,01 %.

**Нитробензол.** Нитробензол использовали в качестве среды для электролиза [338]. Установлено, что в этом растворителе довольно стабильны некоторые радикалы. Нитробензол находится в жидком состоянии в интервале температур 5,7—210,9 °С. В качестве электролита фона можно использовать $Bu_4NClO_4$. Электродом сравнения может служить водный насыщенный каломельный электрод, отделенный от раствора подходящим солевым мостиком со стеклянной пористой перегородкой. Нитробензол очищают пропусканием через колонку с оксидом алюминия и затем перегоняют в вакууме.

**Пропиленкарбонат.** Пропиленкарбонат (ПК) может найти применение в электрохимии органических соединений [339—341]. Он имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 60$), находится в жидком состоянии в широком интервале температур (—49 ÷ +242 °С), но более реакционноспособен, чем ацетонитрил, и предельный анодный потенциал в нем ниже, чем в ацетонитриле. До сих пор ПК использовали в основном при электрохимическом генерировании катион-радикалов [342].

Катодной лимитирующей реакцией в пропиленкарбонате, содержащем $LiClO_4$, является его восстановление до пропилена и карбоната [343]. Такое восстановительное элиминирование аналогично восстановлению вицинальных галогенсодержащих соединений до алкенов

Электродом сравнения может служить электрод Li/LiCl, который в присутствии избытка хлорида тетрабутиламмония является электродом второго рода [344].

Реакции катодного разложения пропиленкарбоната на различных электродах рассмотрены в работе [345].

**Бензол и хлорбензол.** Эти неполярные растворители можно использовать для электроаналитических измерений, проводимых на ртутном капающем электроде с периодом капания около 1 мин [346], или в бензольных растворах, содержащих краун-эфир (15-краун-5) и тетрафенилборат натрия [347]

В качестве электролита фона в бензоле используют перхлорат тетрагексиламмония, а в хлорбензоле тетрафторборат тетрабутиламмония. Хлорбензол — идеальный растворитель при исследовании обратимых реакций окисления и восстановления ароматических соединений [346]. Концентрация паров хлорбензола в воздухе должна быть не выше 0,0075 %.

**Простые эфиры.** Такие эфиры, как тетрагидрофуран и 1,2-диметоксиэтан, имеют низкую относительную диэлектрическую проницаемость (7,4 и 7,2, соответственно), что сильно ограничивает выбор электролита фона. Эти эфиры трудно восстанавливаются и инертны по отношению ко многим растворимым в них металлорганическим соединениям [213], вследствие чего их удобно использовать для анодного присоединения реактивов Гриньяра к олефинам [348]. Диметоксиэтан и диметиловый эфир полиэтиленгликоля способны сольватировать электроны [349].

В качестве электролита фона в ТГФ и диметоксиэтане можно применять $NaClO_4$ или $LiClO_4$; в тетрагидрофуране используют также $Bu_4NI$, а в диметоксиэтане — $Bu_4NClO_4$. Электродом сравнения может служить $Ag/Ag^+$ [211, 213]

Для удаления пероксидов, которые могут присутствовать в эфирах, используют перегонку над $LiAlH_4$. Эфиры следует хранить в атмосфере азота или перегонять над $LiAlH_4$ (или Na) прямо в электрохимическую ячейку. Если в диметоксиэтане или тетрагидрофуране содержится некоторое количество воды, возможна пассивация катода слоем гидроксида металла, образующегося при электролизе; это происходит, если в качестве электролита фона использована соль щелочного металла [350] Концентрация паров ТГФ в воздухе должна быть не выше 0,02 %.

**Дихлорметан.** Дихлормстан (метиленхлорид) имеет низкую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 9$), в нем растворимы только высшие тетраалкиламмониевые соли.



Дихлорметан использовали как для анодных, так и для катодных реакций. Основное преимущество этого растворителя состоит в том, что в нем некоторые катион-радикалы гораздо более стабильны, чем в других растворителях, обычно применяемых в электрохимии [351]; кроме того, дихлорметан является растворителем с низкой нуклеофильностью [352]. Основной недостаток дихлорметана заключается в том, что хлорид-ионы, образующиеся на катоде, могут диффундировать в анодное пространство и участвовать в анодных реакциях. Этого частично можно избежать, добавляя в католит небольшое количество уксусной кислоты. В результате этого на катоде преимущественно происходит выделение водорода, а не образование хлорид-ионов

Добавление трифторуксусной кислоты или ее ангидрида к $CH_2Cl_2$ повышает стабильность катион-радикалов в растворе. Рекомендуют использовать смесь $CH_2Cl_2$ — трифторуксусная кислота — ангидрид трифторуксусной кислоты (45 : 1 : 5) [269] Концентрация паров дихлорметана в воздухе должна быть не выше 0,01 %.

**Диоксид серы.** Диоксид серы - растворитель с низкой нуклеофильностью; его используют, если необходимо избежать нуклеофильного действия растворителя. Он находится в жидком состоянии в довольно неудобном температурном интервале (—75 ÷ —10 °С), однако его диэлектрическая проницаемость высока ($\varepsilon = 17{,}6$ при —20 °С).

В качестве электролитов фона можно использовать $Bu_4NClO_4$ или $Pr_4NPF_6$ [353а — в]; 0,2 *М* раствор этих солей имеет электропроводность около $9 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1} \cdot$см$^{-1}$ при —22 °С. В качестве электрода сравнения используют $Ag/AgNO_3$ (0,1 моль/л) в ацетонитриле. В растворе перхлоратов или гексафторфосфатов в диоксиде серы достигают довольно высоких анодных потенциалов. Электролитом фона может служить также $AlCl_3$ [353г]; в такой среде катион-радикалы достаточно устойчивы.

### 5.6.3. Концентрированные растворы солей

В некоторых электрохимических средах концентрация солей так высока, что эти среды можно рассматривать как сольватированные соли. В случае концентрированных растворов (10 *М*) многих солей в аммиаке упругость пара при умеренных температурах менее 1 атм. Это наблюдается и в концентрированных растворах *п*-толуолсульфоната тетраалкиламмония в воде, очень часто используемых в электрохимии органических соединений.

Тетрагексиламмонийбензоат (ТГАБ) [214], представляющий собой вязкую жидкость, служит одновременно растворителем и электролитом фона; однако электропроводность этой соли довольно низка. Несмотря на то что ТГАБ довольно полярный растворитель, он смешивается с бензолом, толуолом и четыреххлористым углеродом. Смесь ТГАБ — толуол (75 : 25) имеет

низкое удельное сопротивление (3,8 кОм) и значительно меньшую вязкость, чем чистый ТГАБ, вязкость которого близка к вязкости глицерина. ТГАБ плохо смешивается с водой [добавление 1 % (об.) воды приводит к образованию двухфазной системы], но растворим в ацетоне.

ТГАБ используют при проведении процессов восстановления, на ртутном электроде предельный катодный потенциал в среде ТГАБ составляет около —2,6 В (отн. Ag/AgCl); предельный анодный потенциал на платиновом электроде равен ≈0,3 В.

ТГАБ получают нейтрализацией гидроксида тетрагексиламмония, полученного из соответствующего иодида, обработкой $Ag_2O$, бензойной кислотой с последующим упариванием для удаления воды. Анализ продукта после осушки показал, что при этом образуется полугидрат. Вещество несколько гигроскопично, но его можно высушить непродолжительным нагреванием до 90 °С.

Хлорид алюминия в смеси с хлоридом алкилпиридиния (предпочтительно с хлоридом бутилпиридиния $BuPy^+ Cl^-$ можно применять как среду для изучения электрохимически генерированных катион-радикалов. Смесь, содержащая $AlCl_3/BuPy^+ Cl^-$ (0,8 : 1), плавится при комнатной температуре, но обычно ее используют при 40 °С [366].

При более высокой температуре в качестве среды для электролиза можно использовать некоторые четвертичные аммониевые соли (40—150 °С) [354] или гидрохлорид диметиламина (170—200 °С) [355].

## 5.7. Электролиты

Прохождение электрического тока через жидкие неметаллы обусловлено наличием в них ионов. Выбор электролита зависит от таких свойств, как растворимость, константа диссоциации, подвижность, потенциал разряда и протонодонорная способность. Желательно использовать соль, хорошо растворимую, полностью диссоциированную, имеющую высокую подвижность и высокое значение потенциала разряда. Роль адсорбции ионов на электроде обсуждается в другом разделе.

### 5.7.1. Анионы

Выбор аниона наиболее важен в анодных реакциях. Если нет необходимости иметь окисляющийся анион для проведения непрямого электрохимического окисления (см. гл. 26), то обычно выбирают трудноокисляющиеся анионы, такие, как перхлорат, тетрафторборат, гексафторфосфат или нитрат. Выбор аниона для водных растворов много проще, чем для неводных растворителей. В катодных реакциях главную роль играет выбор катиона; выбор аниона зависит от растворимости соли или способности аниона увеличивать растворимость исходного вещества.



**Перхлорат-анионы.** [illegible] анодном потенциале и лишь в немногих растворителях (ацетонитрил, нитрометан) окисляется раньше, чем растворитель. При окислении первоначально образующийся радикал перхлората разлагается на кислород и радикал диоксида хлора [222].

При работе с перхлоратами необходима осторожность. Перхлорат серебра взрывоопасен; следует избегать его измельчения в ступе. Для использования в электродах сравнения его можно приготовить анодным растворением серебра в среде перхлората [178]. Упаривание растворов органических перхлоратов опасно, но если это необходимо, то его следует проводить в вакууме при умеренной температуре. Даже перхлорат натрия, который без особого риска можно сушить при 110 °С, способен взрываться при нагревании с органическим растворителем.

Перхлорат натрия растворим во многих органических растворителях. Он гигроскопичен, но его можно сушить при 110 °С. При сушке $NaClO_4 \cdot H_2O$ часто спекается, для досушивания его следует измельчить. При перекристаллизации $NaClO_4$ при ≈80 °С образуется безводная соль, которую нетрудно высушить. Перхлорат лития очень гигроскопичен. Перхлораты тетраалкиламмония менее гигроскопичны, некоторые из них можно даже перекристаллизовывать из воды. Перхлораты тетраалкиламмония используют для вольтамперометрических исследований в органических растворителях.

**Тетрафторборат-анионы.** Потенциал разряда тетрафторборат-иона немного более положителен [356], чем потенциал разряда перхлорат-иона. Тетрафторборат невзрывоопасен и его рекомендуют применять вместо перхлоратов в препаративных синтезах, когда необходимо удалять растворитель при обработке реакционной смеси.

Тетрабутиламмонийтетрафторборат плохо растворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях. Его готовят смешиванием растворов $NaBF_4$ и растворимой соли тетрабутиламмония. Из-за хорошей растворимости его используют для препаративного электролиза. При обработке раствора органический растворитель разбавляют водой, при этом соль выпадает в осадок и ее можно использовать в дальнейшей работе.

**Гексафторфосфат-анионы.** Гексафторфосфаты несколько более устойчивы при анодном окислении, чем тетрафторбораты и перхлораты [356]. Потенциалы разряда 0,1 *М* растворов этих солей в ацетонитриле [отн. $Ag/Ag^+$ (0,01 моль/л)] на платиновом дисковом электроде (0,12 $см^2$) при токе 1 мА равны 2,48 В (для перхлората), 2,91 В (для тетрафторбората) и 3,02 В (для гексафторфосфата) [356]

**Трифторметансульфонат-анионы.** Трифторметансульфонаты имеют определенные преимущества по сравнению с перхлоратами (невзрывоопасны) и тетрафторборатами (труднее окисляются) [357] Трифторметансульфонаты тетраалкиламмония растворимы в обычных органических растворителях столь же

хорошо, а иногда и лучше, чем соответствующие перхлораты или тетрафторбораты. Их получают обменной реакцией или алкилированием третичных аминов эфирами трифторметансульфокислоты

**Нитрат-анионы.** Нитрат-ион окисляется легче, чем перхлорат или тетрафторборат. В растворе нитрометана [358] при его анодном окислении образуется $NO_3^+$ и кислород; $NO_2^+$ реагирует с водой, всегда присутствующей в «сухом» органическом растворителе, с образованием азотной кислоты или с нитрат-ионом, образуя $N_2O_5$. Нитраты в большей степени, чем перхлораты [359] склонны к ионной ассоциации в некоторых растворителях.

Нитрат тетрабутиламмония можно легко приготовить смешением водного раствора $NaNO_3$ с выпускаемым промышленностью гидросульфатом тетрабутиламмония. Затем соль экстрагируют дихлорметаном, получая $Bu_4NNO_3$ с почти количественным выходом.

**Аренсульфонат-анионы.** Использование аренсульфонатов обусловлено их способностью увеличивать растворимость органических веществ в водной среде. Такой «гидротропный» эффект [231, 232, 360, 361] более четко выражен у сульфоната тетраалкиламмония, а не у сульфонатов щелочных металлов.

Аренсульфонаты применяют преимущественно для реакций восстановления, но можно ожидать, что они достаточно стабильны и при окислении. Для получения значительного гидротропного эффекта концентрации этих ионов должны быть довольно высокими. Так, в реакции гидродимеризации акрилонитрила среду можно рассматривать либо как раствор *n*-толуолсульфоната тетраалкиламмония в воде, либо как соль, содержащую некоторое количество воды.

**Карбоксилат-анионы.** В реакции Кольбе и в реакциях анодного карбоксилирования соли карбоновых кислот являются одновременно реагирующим веществом и электролитом. Присутствие других анионов обычно снижает выход продукта в реакции Кольбе, в то время как наличие трудноокисляющихся анионов (бикарбонат- или перхлорат-ионов) способствует протеканию реакции Гофера - Мёста.

Для восстановления в апротонных средах применяют оксалаты или формиаты тетраалкиламмония. Во многих случаях процесс можно проводить в бездиафрагменной ячейке, поскольку реакция на противоэлектроде (окисление аниона до диоксида углерода) обычно не мешает протеканию катодной реакции [362].

**Тетраэтилалюминат- и тетрафенилборат-анионы.** Натриевые соли этих анионов растворимы в тетрагидрофуране и их используют в нем в качестве электролитов фона [363]

### 5.7.2. Катионы

Целесообразность применения катиона в составе электролита фона определяется потенциалом разряда катиона, поэтому



на практике используют только катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также ионы аммония и тетраалкиламмония. Высокий потенциал разряда — обязательное, но не единственное требование, предъявляемое к катионам: следует учитывать также образование ионных пар, сольватацию и адсорбцию конкретных частиц (см., например, работы [364, 365]).

**Катионы лития.** Многие соли лития, например перхлорат и галогениды лития, растворимы в неводных растворителях. Потенциал разряда $Li^+$ зависит от электрода и растворителя. В апротонной среде на ртутном электроде образуется амальгама, в то время как на платиновом электроде выделяется металлический литий. Металлический литий менее активен, чем натрий, и в отличие от последнего не взаимодействует с растворителем.

**Катионы натрия.** В водных буферных средах обычно используют различные соли натрия, но в неводных растворителях применяют практически лишь $NaClO_4$. Даже $NaBF_4$ нерастворим в большинстве апротонных растворителей

**Катионы тетраалкиламмония.** Наиболее часто применяют следующие четвертичные аммониевые соли: тетрабутиламмоний-перхлорат (ТБАП), -тетрафторборат (ТБАТ), -галогениды (ТБАХ, ТБАБ, ТБАИ) и соответствующие соли тетраэтиламмония, например перхлорат (ТЭАП). Кроме того, используют соли тетраметил- или тетрапропиламмония, причем первые не подвергаются расщеплению по Гофману под действием оснований. В неполярных растворителях можно использовать соли тетрагексил- или тетраоктиламмония. Тетраалкиламмониевые ионы растворимы во многих неводных средах; их можно экстрагировать из водных растворов хлороформом или дихлорметаном [367, 368]. Тетраалкиламмониевые соли можно получать ионной экстракцией [369].

С увеличением размера иона потенциал его разряда несколько смещается в область отрицательных потенциалов. Однако для ионов, более крупных, чем тетрабутиламмониевые, этот эффект практически не проявляется [370]. Путь восстановления этих ионов обсуждается в гл. 22.

В водном растворе ионы тетраалкиламмония адсорбированы на электроде, при этом они образуют слой с низкой протонной активностью. Адсорбция ионов зависит от потенциала, материала электрода, состава среды и размера катиона.

Четвертичные аммониевые соли легкодоступны; некоторые выпускаются промышленностью, их получение не представляет трудностей [367—369]. Восстанавливающиеся примеси удаляют электролизом при достаточно отрицательном потенциале

**Комплексы с криптатами.** Краун-эфиры и другие криптаты образуют с катионами некоторых металлов устойчивые комплексы, обычно растворимые в неводных средах, даже в довольно неполярных растворителях [347]. В некоторых случаях

такие комплексы можно использовать как электролиты фона, особенно когда они обладают и другими полезными свойствами

#### 5.7.3. Полиэлектролиты

Полиэлектролиты, обладающие ионообменными свойствами, наносят на один или оба электрода [17, 71, 371], что позволяет использовать совершенно непроводящие жидкости (см. гл. 30).

#### 5.7.4. Буферные растворы

При проведении электрохимической реакции часто требуется, чтобы во время электролиза протонодонорная активность среды сохранялась в определенных пределах. В случае препаративного электролиза невысокой производительности (менее 10 г/л исходного вещества) можно обойтись достаточно высокой исходной концентрацией водного раствора буфера (кислотного или щелочного). При крупномасштабном электролизе необходимо обеспечить контролируемое добавление протонов в ходе восстановления. Для контроля можно использовать pH-стат или специальное устройство, управляемое интегратором тока. В апротонных средах донор протонов (электрофил или нуклеофил) играет ту же роль, что и буфер в водных средах.

**Кислоты.** Хлороводородную кислоту удобно использовать при проведении лабораторных электролизов, ее легко удалить при обработке раствора выпариванием. Кислородсодержащие кислоты, например серную или хлорную, следует нейтрализовать перед экстракцией основных продуктов. Серную кислоту удобнее нейтрализовать концентрированным раствором аммиака, а не гидроксидом натрия, так как это позволяет избежать осаждения сульфата натрия.

Хлорная кислота даже в смеси с уксусной кислотой является сильной кислотой. Безводные растворы хлорной кислоты в уксусной кислоте готовят добавлением уксусного ангидрида в количестве, эквивалентном содержанию воды в уксусной кислоте. Уксусный ангидрид вводят вместе с хлорной кислотой. Избытка уксусного ангидрида в растворе нужно избегать, поскольку он является очень сильным ацилирующим агентом, а при стоянии образует продукт конденсации, окрашенный в желтый цвет [372].

В апротонных средах большое значение имеет добавление доноров протонов. При этом, если донор протонов окажется слишком сильным, то может протекать преимущественно восстановление протонов, а не исходного вещества, и наоборот, присутствие слишком слабого донора протонов может оказаться неблагоприятным для процесса, так как создается дефицит протонов. Чаще всего в качестве донора протонов используют фенол. Высокую кислотность среды можно создать, применяя «суперкислоты», например $SbF_5$ или $BF_3$ в HF, $SbF_5$ в $FSO_3H$.

**Основания.** При восстановлении в водных щелочных растворах обычно не возникает трудностей; выбор катиона был рассмотрен выше. В неводных растворителях основания генерируют электрохимически [373] или получают при взаимодействии растворителя с щелочным металлом. Самое сильное основание, которое можно получить в любой среде, является основание, сопряженное с растворителем

При окислении в неводном растворителе отрыв протона или действие нуклеофила на исходное соединение может быть химической стадией *ECE*-механизма. Для того чтобы выяснить, как протекает реакция, в параллельных вольтамперометрических экспериментах следует использовать два вещества, имеющие одинаковую основность, но сильно различающиеся по нуклеофильности, например пиридин и 2,6-диметилпиридин

**Буферные системы.** Для поддержания требуемого значения pH во время электролиза используют буферные системы. При восстановлении на поверхности электрода расходуются протоны и, если их количество быстро не пополняется, то pH реакционного слоя становится значительно выше, чем в объеме раствора. Для поддержания необходимого pH нужна высококонцентрированная буферная система, где происходит быстрый обмен протонов.

В водном растворе используют фосфатные, боратные и карбоксилатные буферы; в смешанных растворителях растворимость фосфатных и боратных буферов низка. В таких смесях для поддержания слабокислой среды применяют карбоксилатный буфер, а для поддержания слабощелочной среды аммиачный буфер. Во избежание избыточной концентрации компонентов буферной системы рекомендуют поддерживать pH в объеме раствора постоянным с помощью pH-стата.

При попытках придать буферные свойства апротонным средам нередко возникают осложнения. Подходящими добавками могут оказаться такие доноры протонов, как фенол, малоновый эфир или соль амина вместе с сопряженными им основаниями. Перхлорат гуанидина [389] предложен в качестве эффективного донора протонов (и одновременно электролита фона) в апротонных растворителях, поскольку он поставляет протоны в двойной слой Гельмгольца.

### 5.8. Источники напряжения и кулонометры

#### 5.8.1. Источники напряжения

Для проведения обычного электролиза при постоянных условиях нужен какой-либо источник постоянного тока: батарея, выпрямитель, электрогенератор в сочетании с реостатом для поддержания нужной силы тока. Небольшие отклонения от постоянного напряжения не влияют на препаративный электролиз.

Для осуществления экспериментов при контролируемом потенциале электродное напряжение можно регулировать вручную, наблюдая за показанием вольтметра с высоким входным

сопротивлением, или автоматически — с помощью потенциостата — прибора для поддержания потенциала рабочего электрода в некотором узком интервале около заданного значения (относительно электрода сравнения), независимо от тока, протекающего через ячейку. Таким образом, этот прибор будет снижать ток в ячейке по мере расхода электрохимически активного вещества и реагировать на возможные изменения сопротивления ячейки.

Со времени первой конструкции Хиклинга [374] было предложено много вариантов потенциостатов [375—384]. В настоящее время выпускают превосходные промышленные модели. Конструкции всех приборов основаны на принципе обратной связи, обеспечивающем поддержание напряжения постоянным во времени в допустимых пределах. Принципы действия потенциостатов рассмотрены в обзорах [385—388]. Дополнительную информацию можно найти в книгах [3, 6, 25, 26].

### 5.8 2. Кулонометры

Очень часто большой интерес вызывает определение числа электронов ($n$), участвующих в электродной реакции, а также выхода по току при электролизе. В обоих случаях нужно измерить количество электричества, прошедшее через систему, т. е. произвести интегрирование тока по времени электролиза. В условиях эксперимента при постоянном токе это сделать просто. Самый обычный метод — графическое интегрирование кривых ток — время через подходящие интервалы. Однако более удобно включить в цепь интегратор тока.

Кулонометры (интеграторы) обычно бывают трех типов: электрохимические, электромеханические и электронные. Измерение с помощью электрохимических кулонометров основано на взвешивании металлического осадка (обычно меди или серебра), титровании электрохимически генерируемых частиц, например иода или гидроксид-иона, или измерении объема выделившихся газов. Последний тип наиболее удобен для практической работы с растворами сульфата калия [6] (водородно-кислородный) или гидразина [390] (водородно-азотный). Эти интеграторы, а также некоторые электромеханические интеграторы описаны Лингейном [6]. Автор настоящей главы на собственном опыте убедился, что хорошим и простым прибором такого типа является обычный бытовой счетчик постоянного тока, снабженный подходящим шунтом и калиброванный в соответствующем диапазоне тока [44]. К сожалению, такие приборы в настоящее время почти не выпускаются промышленностью и их точность при малых токах (менее 2 мА) неудовлетворительна. В последнем случае можно пользоваться газовым кулонометром (для электролиза в небольшом масштабе), но более удобен электронный интегратор, обладающий широким набором рабочих диапазонов тока [379, 391]. Электронными интеграторами снабжено также большинство потенциостатов.



## 5.9. Практические советы

Помимо основных проблем электролиза, обсуждавшихся ранее, в процессе работы возникает ряд вопросов практического характера. Конечно, проще проконсультироваться по таким вопросам у опытного электрохимика, однако это не всегда возможно. Ниже будут кратко рассмотрены такие вопросы, как электрическая схема, реакция на противоэлектроде, удаление кислорода перед электролизом, удаление примесей, определение промежуточных частиц, определение количества электричества и обработка реакционной смеси.

### 5.9 1. Электрическая схема

В работах [45, 391] приведены электрические схемы, в которые включен потенциостат. На рис. 5.13 представлена дешевая, регулируемая вручную схема для лабораторных исследований, которую можно собрать из элементов, имеющихся в любой органической лаборатории. Хотя электролиз органических соединений можно проводить и без контроля потенциала, целесообразно включать прибор для измерения потенциала через цепь электрода сравнения. Потенциостат значительно упрощает контроль за процессом электролиза. В настоящее время существует много типов потенциостатов. При выборе потенциостата следует учитывать такие его характеристики, как выходное напряжение, мощность, время отработки потенциала и входное сопротивление в цепи электрода сравнения. При электролизе в неводных растворителях обычно к ячейке требуется приложить более высокое напряжение, чем при электролизе в воде. Потенциостаты для обычного препаративного электролиза не должны столь быстро реагировать на изменения в системе как потенциостаты для электролиза в пульсирующем режиме. Входное сопротивление цепи электрода сравнения должно быть выше, чем сопротивление самого электрода сравнения.

В схему должен быть включен интегратор тока. В лабораторных исследованиях при проведении электролизов с небольшими количествами исходных веществ можно использовать серебряный или газовый кулонометр, однако целесообразнее применять электронный или электромеханический интегратор.

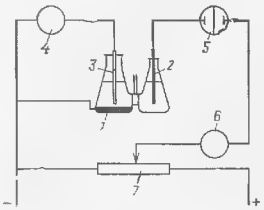



Рис. 5.13 Схема установки для восстановления при постоянном потенциале [43].

*1* — катод; *2* — анод; *3* — электрод сравнения; *4* — потенциометр или pH метр; *5* — кулонометр; *6* — амперметр; *7* — регулятор напряжения

### 5.9.2. Реакции на противоэлектроде

В ячейках с диафрагмами реакция на противоэлектроде редко вызывает осложнения. В водных растворах на аноде просто выделяется кислород; если нужно получить анион хлора, рекомендуют добавлять в анодное пространство этанол, поскольку он реагирует с выделяющимся хлором. При окислении наиболее удобной реакцией, протекающей на противоэлектроде, является выделение водорода; этот процесс можно реализовать также и в неводных растворителях [23]. Было замечено, что в дихлорметане хлорид-ион, образующийся при восстановлении дихлорметана на противоэлектроде, может диффундировать в анодное пространство и участвовать в последующих реакциях [352]. Этого можно избежать, если в катодное пространство добавить немного уксусной кислоты.

При использовании ячеек без диафрагмы реакцию на противоэлектроде следует подбирать особенно осторожно, так, чтобы продукты этой реакции не нарушали ход основного электродного процесса. Это вызывает трудности, особенно в неводных растворителях. При проведении окисления в таких средах приемлемой реакцией на противоэлектроде обычно является выделение водорода, для процессов восстановления – окисление на противоэлектроде оксалатов и формиатов до диоксида углерода или окисление азида до азота [362]

### 5.9.3. Удаление кислорода

Перед началом электролиза большую часть растворенного кислорода можно удалить пропусканием инертного газа через раствор. При работе с небольшими объемами, особенно в неводных средах, предлагают насыщать газ парами растворителя (до введения газа в ячейку). Инертный газ (азот или аргон) выпускается промышленностью достаточно чистым, но в случае необходимости азот можно очистить пропусканием его через трубку с медным катализатором (выпускается промышленностью). Предварительно азот очищают, пропуская через растворы солей хрома(II) или ванадия(II) или через раствор Физера [3]

Удалить следы кислорода из раствора при пропускании через него инертного газа полностью невозможно; чтобы достичь этого, все манипуляции следует проводить в вакууме в специально сконструированной ячейке

### 5.9.4. Удаление примесей

Для обеспечения хороших выходов по току необходимо уменьшить расход тока на электролиз примесей Удобным способом удаления примесей является предварительный электролиз католита при потенциале несколько более отрицательном, чем потенциал восстановления исходного вещества. Исходное вещество добавляют лишь при достижении приемлемого значения тока фона и затем проводят электролиз при выбранном потенциале.



### 5.9.5. Обнаружение промежуточных частиц

Обычно желательно знать, что происходит в ячейке в процессе электролиза. Следить за ходом электролиза и обнаруживать промежуточные частицы становится возможным, если снабдить электрохимическую ячейку индикаторным микроэлектродом. Промежуточные частицы, например частицы, восстанавливающиеся легче, чем исходное вещество, можно обнаружить по небольшой предволне, а потенциал полуволны или другие вольтамперометрические параметры следует использовать для идентификации частицы. Полярографические или циклические вольтамперные кривые, снятые во время электролиза, также позволяют следить за ходом процесса.

### 5.9.6. Определение числа электронов

Прямое определение числа электронов $n$ можно выполнить микрокулонометрически с помощью ртутного капающего электрода. Для этого используют кулонометр [392], или сравнивают в стандартных условиях полярографические диффузионные токи исследуемого вещества с током процесса, для которого $n$ известно [393]; критический обзор этих методов дан в работе [394]. Однако к числам электронов $n$, определенным из данных электролиза на макроэлектродах, следует относиться с определенной осторожностью из-за возможного протекания побочных реакций во время эксперимента. Для хорошо растворимых соединений [395] надежные результаты дает полярографическое определение концентраций электрохимически активных веществ, исходя из значений $I_{\text{пред}}$ и показаний кулонометра, и расчет числа $n$ из наклона зависимости ток — время, полученной в начальный период электролиза. Отсутствие линейной зависимости свидетельствует о протекании вторичных реакций.

### 5.9.7. Обработка реакционной смеси

Выбор электролита или растворителя для успешного проведения электролиза часто свободен от каких-либо ограничений, однако правильно выбранные условия эксперимента могут значительно облегчить обработку реакционной смеси. Например, для восстановления нитроалкана [55] до гидроксиламина необходима кислая водная среда, для создания которой пригодна как серная, так и хлороводородная кислота. Хлороводородную кислоту можно затем отогнать в вакууме при низкой температуре, после чего остается гидрохлорид алкилгидроксиламина, тогда как серную кислоту нужно нейтрализовать, а затем экстрагировать свободное, менее устойчивое основание

1. L Eberson and S Nilsson, Discuss Faraday Soc, *45*, 242 (1968)
2. A. Dunet, J Rollet, and A. Willemart, Bull Soc. Chim Fr. [5], *17*, 877 (1950).
3. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, 2nd ed, Wiley—Interscience, New York, 1952
4. J. Heyrovsky and J Kuta, *Grundlagen der Polarographie*, Akademie Verlag, Berlin, 1965
5. I. M. Kolthoff and Y. Okinaka, in *Progress in Polarography* (P Zuman and I M. Kolthoff, eds.), Vol. II, Wiley—Interscience, New York, 1962, pp. 357—381; Z P Zagorski, in idem pp. 549—568.
6. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, Wiley—Interscience, 2nd ed, New York, 1958
7. R. B. MacMullin, Electrochem. Technol. *1*, 5 (1963); *2*, 106 (1964)
8. D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1982, p. 52; N. L. Weinberg and B. V. Tilak, *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part III, Wiley—Interscience, New York, 1982; U Landau, E. Yeager, and D. Kortan, eds, *Electrochemistry in Industry*, Plenum, New York, 1982
9. C. Wagner, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (C. W. Tobias, ed ), Vol. 2, Wiley—Interscience, New York, 1962, pp. 1—14.
10. M. Eisenberg, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (C. W. Tobias, ed.), Vol. 2, Wiley—Interscience, New York, 1962, pp. 235—291
11. J Heyrovsky, in *Polarographie*, Springer Verlag, Vienna, 1941, p. 9
12. T. Timmell, Sv. Kem. Tidsskr, *58*, 67 (1946)
13. J. E. Harrar and I. Shain, Anal. Chem, *38*, 1148 (1966).
14. D. Peltier and C. Moinet, Bull Soc. Chim. Fr., 2657 (1968).
15. M. M. Baizer, J. P Petrovich, and D. A. Tyssee, J. Electrochem Soc., *117*, 173 (1970)
16. C. Moinet and D. Peltier, Bull. Soc. Chim. Fr., 690 (1969)
17. F. Beck and H. Guthke, Chem—Ing—Tech., *41*, 943 (1969)
18. (а) B. V. Derjaquin, S. S Dukhin, and M. M. Kopetelova, J. Colloid Interface Sci., *38*, 984 (1972); (б) Горбачук И. Т., Дущенко В. П., Иваницкий Б. Г.//Теплофиз. теплотехн.: Респ межвед. сб, 1973, вып. 24, С. 89
19. P G. Lee, J. Electrochem. Soc., *122*, 151C (1975).
20. D. Matic, P. M. Robertson, and N. Ibl, Electrochim Acta, *25*, 487 (1980); P. M. Robertson, R. Oberlin, and N. Ibl, ibid., *26*, 941 (1981)
21. G. T. Miller, U. S. Pat. *3*, 361, 656 (1958); Chem. Abstr, *68*, 83743 (1968), presented for the Detroit Section of ECS, Nov. *21*, 1968; N M. Winslow, Trans Electrochem. Soc, *88*, 81 (1945)
22. L. Nanis and F. R. McLarnon, J. Electrochem. Soc., *117*, 1527 (1970).
23. C. P. Andrieux, J. M. Dumas—Bouchiat, and J M Savéant, J. Electroanal Chem., *83*, 355 (1977).
24. B. Lamm and B. Samuelsson, Acta Chem. Scand, *24*, 561 (1970).
25. Аллен М. *Электродные процессы в органический химии*: Пер с англ. Л: Госхимиздат, 1961. 180 с
26. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. *Электрохимия органических соединений*. Л: Химия, 1968
27. F. Goodridge and C. J H King, in *Technique of Electroorganic Synthesis* (N. L. Weinberg, ed.), Vol. V, Part I, Wiley, New York 1974, p. 12—147
28. F. Beck, *Elektroorganische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1974
29. R. E. W. Jansson and N. R Tomov, Electrochim Acta, *25*, 497 (1980).
30. (а) W. J. Koehl, Jr, J. Am. Chem. Soc, *86*, 4686 (1964); (б) G. Dryhurst and P. J. Elving, J. Electrochem Soc, *115*, 1014 (1968).
31. R. P. Linstead, J. C. Lunt, and B. C. L. Weedon, J. Chem Soc 3331 (1950).
32. T. Dickinson and W. F. K. Wynne—Jones, Trans. Faraday Soc., *58*, 400 (1962).
33. A Hickling and R. Wilkins, Discuss Faraday Soc, *45*, 261 (1968)
34. S D Ross, M. Finkelstein, and R C. Petersen, J Am Chem Soc, *89* 4088 (1967)
35. R. Lines, B S. Jensen, and V. D. Parker, Acta Chem Scand, *B32*, 510 (1978).
36. L Eberson and K. Nyberg, J. Am Chem Soc., *88*, 1686 (1966)
37. T Asahara M Seno, and T Arai, Bull Chem. Soc, Jpn, *42*, 1316 (1969)
38. A F Clifford, H. K El-Shamy, H J Emeléus, and R N. Hazeldine, J Chem Soc, 2372 (1953).
39. T. Gramstad and R. N Hazeldine, ibid, 173 (1956).
40. M Schmeisser and P. Sartori, Chem-Ing-Tech, *36*, 9 (1964).
41. J J Lingane, C Gardner Swain, and M Fields, J Am Chem. Soc, *65*, 1348 (1943)
42. R Pasternak, Helv. Chim. Acta, *31*, 753 (1948)
43. H. Lund, Oesterreich Chem-Z, *68*, 43 (1967)
44. P E. Iversen, J. Chem Educ., *48*, 136 (1971)
45. S. Musha, T. Wasa, and T. Naito, Bull. Chem. Soc Jpn, *39*, 1902 (1966)
46. D. Peltier, M. Le Guyader, and J. Tacussel, Bull Soc. Chim. Fr, 2609 (1963).
47. M R. Riffi, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4442 (1967).
48. H. F. Metcalf and G. C. Whitnack, U S. Pat 2, 835, 631 (1958); Chem Abstr, *52*, 14394 (1958).
49. W. H. Smith and A. J Bard, J. Am Chem Soc, *97*, 5203 (1975)
50. J E. Dubois, A. Monvernay, and P. C Lacaze, Electrochim Acta, *15*, 315 (1970).
51. K Sugino, T. Sekine, and N Sato, Electrochim Technol, *1*, 112 (1963)
52. R. C. Schlulz and W. Strobel, Monatsch Chem., *99*, 1742 (1968)
53. A. Cisak and P. J. Elving, J Electrochem Soc, *110*, 160 (1963).
54. A Cisak, Rocz. Chem, *41*, 809 (1967)
55. P. E. Iversen and H Lund, Acta Chem Scand, *19*, 2303 (1965)
56. L Horner and A Mentrup, Liebigs Ann Chem, *646*, 49 (1961)
57. Каабак Л. В, Томилов А. П., Варшавский С. Л., Кабанчик М. И.// Ж. орг. хим. 1967. Т. 3. С. 3
58. Томилов А. П., Клюев Б Л //Электрохимия, 1966 Т. 2. С. 1405
59. Томилов А П, Климов В А //Там же 1967 Т 3 С. 232
60. G W. McMillan, U. S Pat 2, 485, 982 (1949); Chem Abstr, *44*, 1836 (1950)
61. Изгарышев Н А, Петрова А А //Ж физ хим 1950 Т. 24 С 745
62. P. C. Condit, Ind Eng. Chem, *48*, 1252 (1956)
63. C. Barry and G Cauquis, Bull Soc Chim Fr., 1032 (1966)
64. R. Kanakam, M S V. Pathy, and H V K Udupa, Electrochim. Acta, *12*, 329 (1967)
65. T D. Balakrishnan, K. S Udupa, G. S Subramanian, and H V. K. Udupa, Chem.-Ing-Tech., *41*, 776 (1969)
66. K Natarajan, K. S Udupa, G S Subramanian, and H V. K Udupa, Electrochem Technol, *2*, 151 (1964)
67. K. S. Udupa, G S Subramanian, and H. V K Udupa, J Electrochem Soc, *108*, 373 (1961)
68. R. Ramaswamy, M S Venkatachalapathy, and H V K Udupa, ibid, *110*, 294 (1963)
69. P. N Anantaraman, G. S Subramanian, and H V K Udupa. Ind J. Technol, *4*, 271 (1966)
70. (а) L. Eberson, K. Nyberg, and H Sternerup, Chem Scr, *3*, 12 (1973), (б) L Cedheim, L Eberson, B Helgée K Nyberg R Servin and H Sternerup, Acta Chem. Scand., *B29*, 617 (1975), (в) K. Nyberg and R Servin, ibid., *B30*, 640 (1976), (г) L Eberson, J Hlavaty, L Jönsson, K Nyberg, R Servin, H Sternerup, and L.-G. Wistrand, ibid, *B33*, 113 (1979)
71. Y Ogumi K Nishio, and S Yoshizawa Electrochim Acta *26*, 1779 (1981), J Sarrazin and A Tallec, J Electroanal Chem, *137*, 183 (1982)
72. M M Baizer, J Electrochem Soc., *111*, 215 (1964)

73. H J. Landaez-Machado, A. Darchen, and C. Moinet, Electrochim Acta, *25*, 1321 (1980)
74 P. Gallone, ibid, *22*, 913 (1977)
75. F Beck, J. Appl. Electrochem., *2*, 59 (1972)
76 P M. Robertson, F. Schwager, and N Ibl, J Electroanal Chem., *65*, 883 (1975)
77 (a) J. R. Backhurst, J. M. Coulson, F Goodridge, R. E Plimley, and M Fleischmann, J Electrochem. Soc., *116*, 1600 (1969); (б) M Fleischmann and J. W. Oldfield, J Electroanal Chem., *29*. 211, 231 (1971). (в) S Germain and F Goodridge, Electrochim Acta, *21*, 545 (1976)
78. P LeGoff, F. Vergnes, F Coeuret, and J Bordet, Ind. Eng. Chem., *61*, 8 (1969)
79 J N Hiddleston and A. F. Douglas, Electrochim Acta, *15*, 431 (1970)
80. G. Kreysa and E Heitz, Chem.-Ing.-Tech., *48*, 852 (1976).
81 A. T. S. Walker and A. A. Wragg, Electrochim Acta, *25*, 323 (1980).
82 A. P. Brown, M. Fleischmann, and D Pletcher, J Electroanal Chem., *50*, 65 (1974).
83. R. P. VanDuyne and C. N. Reilley, Anal. Chem., *44*, 142 (1972).
84 T Kuwana and W. R. Heineman, Acc Chem. Res., *7*, 241 (1976), T. Kuwana and N. Winograd, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J Bard, ed.), Vol. 7, Dekker, New York, 1974, p 1
85 T. Asahara, M Seno, and H. Kaneko, Bull, Chem. Soc. Jpn., *41*, 2985 (1968).
86 R. A Benkeser, E M. Kaiser, and R F. Lambert, J. Am. Chem Soc., *86*, 5272 (1964).
87. T. D Balakrishnan, K. S Udupa, G S. Subramanian, and H. V. K Udupa, Chem. Ind. (London), 1622 (1970)
88. J Hranilovic, D. Koruncev, and E Gustak, Electrochem. Technol., *6*, 62 (1968).
89. J L. Weininger and F. F. Holub, J. Electrochem Soc., *117*, 340 (1970)
90. N. Urabe, T. Seyama, and W. Sakai, J Electrochem. Soc. Jpn. (Overesas Suppl. Ed.), *28*, E 69 (1960)
91 T. Erdey-Gruz and M Volmer, Z. Phys Chem., *150*, 203 (1930)
92 Феоктистов Л Г, Гольдин М. М.//Электрохимия. 1968 Т. 4. С. 356
93. J Heyrovsky, Recl. Trav. Chim. Pays Bas, *44*, 499 (1925).
94. J. Horiuti and G Okamoto, Sci. Pap Inst. Phys. Chem Res (Tokyo), *28*, 231 (1936); Chem. Abstr., *30*, 3332 (1936)
95 K. J Vetter and D. Otto, Z. Elektrochem., *60*, 1072 (1956).
96 X. de Hemptinne and J. C. Jungers, Z. Phys Chem., *15*, 137 (1958).
97. F. Fichter and R. Stocker, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *47*, 2003 (1914)
98 W. D. Bancroft and A. B. George, Trans Am. Electrochem Soc., *57*, 399 (1930).
99 C. Schall and W Kirst, Z. Elektrochem., *29*, 537 (1923).
100 S. D. Ross, M. Finkelstein, and R C. Petersen, J. Am Chem. Soc., *92*, 6003 (1970).
101. Хомяков В Г, Томилов А П., Солдатов Б. Г.//Электрохимия 1969. Т. 5. С 850
102 Аврущкий И. А., Фиошин М. Я, Кабанова С Д, Герасимова Л Е.//Там же 1969 Т. 5 С. 951.
103 A. Chilesotti, Z. Elektrochem., *7*, 768 (1900).
104 F. S Holland, CITCE Meet., Prague, 1970, Extended Abstract, p 414.
105 (а) R. Alkire and B Gracon, J Electrochem Soc., *122*, 1594 (1975); (б) R Alkire and P. K. Ng, ibid., *124*, 1220 (1977); (в) J. A Trainham and J Newman, ibid., *124*, 1528 (1977); (г) J. A Trainham and J. Newman ibid., *125* 58 (1978); G M. Brown and F A Posey ibid., *128*, 306 (1981); (д) R. C. Alkire and R M Gould, ibid., *127*, 605 (1980); (е) H J Landaez-Machado, A. Darchen, and C. Moinet, Electrochem Acta, *25*, 1321 (1980); (ж) C. Moinet and J. Simonet, Sandbjerg Meet., 1981, Abstracts of Papers, p 53
106 J Tafel, Ber. Dtsch Chem Ges., *33*, 2209 (1900)
107 I. M Kolthoff and N Tanaka, Anal. Chem., *26*, 632 (1954)
108 J W. Ross and I. Shain, ibid., *28*, 548 (1956)
109. Безрукова З. Л., Васильев Ю. Б. Каневский Л. С.//Электрохимия. 1976 Т. 12. С. 783, L. Bjelica, R. Parsons, and R. M Reeves, Proc Electrochem Soc., 1979 (publ. 1980), 80—3, 190—212, L. Bjelica R Parsons, and R. H. Reeves, Croat Chem. Acta, *53*, 211 (1980)
110 M. P J Brennan and R Brettle, J Chem Soc., Perkin Trans, *1*, 257 (1973), R. E Panzer and P. J. Elving, J. Electrochem. Soc., *119*, 864 (1972).
111 Ger Pat. *865*, 740 (1953); Chem Abstr., *53*, 292 (1959)
112 Br Pat *766*, 578 (1957); Chem. Abstr., *51*, 10278 (1957)
113 D. W Wabner, H. P. Fritz, D. Missol, R. Huss, and F Hindelang, Z. Naturforsch., *31b*, 39 (1976).
114 D. W. Wabner, R. Huss. F Hindelang, H. P. Fritz, and D. Missol ibid., *31b*. 45 (1976).
115 O. DeNora, Chem.-Ing.-Tech., *43*, 182 (1971)
116. F Beck and G Csizi, Ger. Offen. 1,915,951 (Oct. 8, 1970); Chem Abstr., *74*, 37744 (1971).
117. (а) R. J. Nowak, H. B. Mark, A. G. MacDiarmid, and D. Weber, J. Chem Soc., Chem. Commun., 9 (1977); (б) R. J Nowak, W. Kutner, H. B. Mark, and A. G MacDiarmid, J. Electrochem. Soc., *125*, 232 (1978); (в) C Bernard, C. Tarby, and G. Robert, Electrochim. Acta, *25*. 435 (1980).
118 (а) H. Gerischer, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, ed.), Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1961, p. 139; H. Gerischer, Chimia, *22*, 65 (1968); (б) R. Memming, in *Electroanalytical Chemistry* (A J. Bard, ed.) Vol 11, Dekker, New York, 1979, p. 1.
119. A. Fujishima and K. Honda, Nature, *238*, 37 (1972); A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, J Electrochem. Soc., *122*, 1487 (1975)
120 (а) S N. Frank and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *97*, 7427 (1975); (б) W. W. Dunn, Y. Aikawa, and A. J. Bard, J Electrochem Soc., *128*, 222 (1981); (в) A. J Bard, Science, *207*, 139 (1980).
121 A. J. Nozik, Nature, *257*, 383 (1975).
122 H. Yoneyama, H Sakamoto, and H Tamura, Electrochim. Acta, *20*, 341 (1975).
123. S. N. Frank and A. J. Bard, J Am Chem Soc., *99*, 4667 (1977).
124. (а) B. Kraeutler and A. J. Bard, ibid., *99*, 7729 (1977); (б) B. Kraeutler, C. D. Jaeger, and A. J. Bard, ibid., *100*, 4903 (1978); (в) B Kraeutler and A. J. Bard, Nouv. J. Chim., *3*, 31 (1979)
125 I. Izumi, F.-R. F. Fan, and A. J Bard, J. Phys. Chem., *85*, 218 (1981)
126 (а) W. R. Heineman and P. T Kissinger, Anal Chem., *50*, 166R (1978), (б) K. D. Snell and A G. Keenan, Chem. Soc. Rev. *8*, 259 (1979); (в) R W. Murray, Acc. Chem Res., *13*, 135 (1980)
127 (а) R. F. Lane and A. T. Hubbard, J. Phys. Chem., *77*, 1401, 1411 (1973), *79*, (1975); (б) J L. Stickney, M P. Soriaga, A. T. Hubbard, and S. E. Anderson, J Electroanal. Chem., *125*, 73 (1981); (в) A T. Hubbard, Acc. Chem. Res., *13*, 177 (1980); (г) A. P. Brown, C. Koval, and F C Anson, J. Electroanal Chem., *72*, 379 (1976); (е) A. P. Brown and F.C Anson, Anal. Chem., *49*, 1589 (1977); (е) K S V. Santhanam, N Jespersen, and A. J. Bard, J. Am. Chem Soc., *99*, 274 (1977); (ж) M Sharp M. Peterson, and K. Edstrom, J. Electroanal Chem., *95*, 123 (1979).
128 (а) S Mazur, T. Matusinovic, and K. Cammann, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3888 (1977); (б) R Nowak, F. A. Schultz, M Umaña, H Abruña, and R W. Murray, J. Electroanal. Chem., *94*, 219 (1978); (б) N Oyama, A. P Brown, and F. C Anson ibid., *87*, 435 (1978); (г) N. Oyama, A. P Brown, and F. C. Anson, ibid., *88*, 289 (1978)
129 B. F. Watkins, J R Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am Chem. Soc., *97*, 3549 (1975)
130 J. F. Evans and T. Kuwana, Anal. Chem., *49*, 1632 (1977)
131. (а) A. W. C. Lin, P. Yeh, A M. Yacynych, and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., *84*, 411 (1977); (б) A. M. Yacynych and T. Kuwana, Anal Chem., *50*, 640 (1978); (в) M. F. Dautartas, J. F. Evans, and T. Kuwana, ibid., *51*,

104 (1979); (f) D. C. S. Tse, T. Kuwana, and G. P. Royer, J. Electroanal. Chem., *98*, 345 (1979).
132. C. M. Elliot and R. W. Murray, Anal. Chem., *48*, 1247 (1976).
133. N. Oyama, K. B. Yap, and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., *100*, 233 (1979).
134. (a) B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. C. Lennox, and R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc., *98*, 8271 (1976); (b) B. E. Firth and L. L. Miller, ibid., *98*, 8272 (1976)
135. L. Horner and W. Brich, Liebigs Ann. Chem., 1354 (1977)
136. J. F. Evans, T. Kuwana, M. T. Henne, and G. P. Royer, J. Electroanal. Chem., *80*, 409 (1977).
137. (a) C. M. Elliot and R. W. Murray, Anal. Chem., *48*, 1247 (1976); (b) J. C. Lennox and R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc., *100*, 3710 (1978); (c) J. C. Lennox and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *78*, 395 (1977); (d) R. D. Rocklin and R. W. Murray, ibid., *100*, 271 (1979); (e) J. P. Jester, R. D. Rocklin, and R. W. Murray, J. Electrochem. Soc., *127*, 1979 (1980).
138. (a) M. Fujihira, A. Tamura, and T. Osa, Chem. Lett., 361 (1977); (b) T. Matsue, M. Fujihira, and T. Osa, J. Electrochem. Soc., *126*, 500 (1979); *129*, 1681 (1982); (c) T. Matsue, M. Fujihira, and T. Osa, Bull. Chem. Soc. Jpn., *52*, 3692 (1979); (d) M. Sharp, Electrochim. Acta, *23*, 287 (1978); (e) C. A. Koval and F. C. Anson, Anal. Chem., *50*, 223 (1978).
139. (a) P. R. Moses, L. Wier, and R. W. Murray, ibid., *47*, 1882 (1975); (b) P. R. Moses and R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc., *98*, 7435 (1976); (c) P. R. Moses, L. M. Wier, J. C. Lennox, H. D. Finkles, J. R. Lenhard, and R. W. Murray, Anal. Chem., *50*, 576 (1978); (d) L. M. Wier and R. W. Murray, J. Electrochem. Soc., *126*, 617 (1979); (e) D. F. Smith, K. Willman, K. Kuo, and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *95*, 217 (1979); (f) H. S. White and R. W. Murray, Anal. Chem., *51*, 236 (1979).
140. M. Fujihira, T. Matsue, and T. Osa, Chem. Lett., 875 (1976); (a) Elektrokhimiya, *13*, 1679 (1977).
141. (a) A. Diaz, J. Am. Chem. Soc., *99*, 5838 (1977); (b) A. F. Diaz, U. Helzler, and E. Kay, ibid., *99*, 6780 (1977); (c) A. F. Diaz and K. K. Kanazawa, J. Electroanal. Chem., *86*, 441 (1978), (d) A. Diaz, J. M. V. Vallejo, and A. D. Martinez, IBM J. Res. Div., *25*. 42 (1981); Chem. Abstr., *94*, 92579 (1981).
142. (a) G. J. Leigh and C. J. Pickett, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1797 (1977); (b) R. G. Burt, G. J. Leigh, and C. J. Pickett, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 940 (1978)
143. (a) N. R. Armstrong, A. W. C. Lin, M. Fujihira, and T. Kuwana, Anal. Chem., *48*, 741 (1976); (b) D. D. Hawn and N. R. Armstrong, J. Phys. Chem., *82*, 1288 (1978) (c) V. R. Shepard and N. R. Armstrong, ibid., *83* 1268 (1979); (d) R. C. Cieslinski and N. R. Armstrong, J. Electrochem. Soc., *127*, 2605 (1980).
144. T. Osa and M. Fujihira, Nature, *264*, 349 (1976)
145. H. D. Finkles and R. W. Murray, J. Phys. Chem., *83*, 353 (1979)
146. (a) M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, and M. C. Palazzotto, J. Am. Chem. Soc., *100*, 1602 (1978); (b) J. M. Bolts, A. B. Bocarsly, M. C. Palazzotto, E. G. Walton, N. S. Lewis, and M. S. Wrighton, ibid., *101*, 1378 (1979).
147. (a) M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, and M. C. Palazzotto, J. Electroanal. Chem., *87*, 429 (1978); (b) M. S. Wrighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer, and L. Nadjo, J. Am. Chem. Soc., *100*, 7264 (1978); (c) A. B. Fisher, M. S. Wrighton, M. Umaña, and R. W. Murray ibid., *101*, 3442 (1979)
148. (a) J. R. Lenhard and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *78*, 195 (1977); (b) J. R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruña, K. Willman, K. Kuo, R. Nowak, and R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc., *100*, 5213 (1978);



(c) H. Abruña, T. J. Meyer, and R. W. Murray, Inorg. Chem., *17*, 3233 (1979)
149. G. Bernard and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *112*, 117 (1980)
150. (a) L. L. Miller and M. R. van de Mark, J. Am. Chem. Soc., *100*, 639 (1978), (b) L. L. Miller and M. R. van de Mark, J. Electroanal. Chem., *88*, 437 (1978); (c) M. R. van de Mark and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *100*, 3223 (1978), (d) J. B. Kerr and L. L. Miller, J. Electroanal. Chem., *101*, 263 (1979), (e) J. B. Kerr, L. L. Miller, and M. R. van de Mark, J. Am. Chem. Soc., *102*, 3383 (1980), (f) C. Degrand and L. L. Miller, ibid., *102*, 5728 (1980); (g) M. Fukui, A. Kitani, C. Degrand, and L. L. Miller, ibid., *104*, 28 (1982)
151. (a) A. Diaz, ibid., *99*, 5838 (1977); (b) K. Itaya and A. J. Bard, Anal. Chem., *50*, 1487 (1978).
152. (a) H. L. Landrum, R. T. Salmon, and F. M. Hawkridge, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3154 (1977); (b) A. L. Allred, C. Bradley, and T. H. Newman, ibid., *100*, 5081 (1978); (c) A. Merz and A. J. Bard, ibid., *100*, 3222 (1978); (d) P. J. Peerce and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., *108*, 121 (1980); (e) P. J. Bruno, M. C. Pham, and J. E. Dubois, Electrochim. Acta, *22*, 451 (1977); (f) M. C. Pham, P. C. Lacaze, and J. E. Dubois, J. Electroanal. Chem., *86*, 147 (1978), (g) M. C. Pham, J. E. Dubois, and P. C. Lacaze, ibid., *99*, 331 (1979); (h) M. C. Pham, G. Tourillon, P. C. Lacaze, and J. E. Dubois, ibid., *111*, 385 (1980); (i) J. E. Dubois, P. C. Lacaze, and M. C. Pham, ibid., *117*, 233 (1981); P. K. Ghosh and T. G. Spiro, J. Electrochem. Soc. *128*, 1281 (1981)
153. (a) K. Doblhofer, D. Nolte, and J. Ulstrup, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *82*, 403 (1978), (b) P. Daum and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *103*, 289 (1979).
154. (a) N. Oyama and F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc., *101*, 739 (1979); (b) N. Oyama and F. C. Anson, ibid., *101*, 3450 (1979); (c) N. Oyama and F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., *127*, 247 (1980); (d) N. Oyama and F. C. Anson, ibid., *127*, 640 (1980); (e) N. Oyama, T. Shimomura, K. Shigehara, and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., *112*, 271 (1980); (f) K. Shigehara, N. Oyama, and F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc., *103*, 2552 (1981); (g) I. Rubinstein and A. J. Bard, ibid., *102*, 6641 (1980); (h) T. P. Henning, H. S. White, and A. J. Bard, ibid., *104*, 5862 (1982).
155. (a) F. B. Kaufman and E. M. Engler, ibid., *101*, 547 (1979); (b) P. J. Peerce and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., *112*, 97 (1980); (c) E. Laviron, ibid., *112*, 1 (1980); (d) E. Laviron, L. Roullier, and C. Degrand, ibid., *112*, 11 (1980); (e) C. P. Andrieux and J. M. Savéant, ibid., *111*, 377 (1980).
156. (a) M. Fujihira, T. Matsue, and T. Osa, Chem. Lett., 875 (1976), (b) P. R. Moses and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *77*, 393 (1977), (c) D. F. Untereker, J. C. Lennox, L. M. Wier, P. R. Moses, and R. W. Murray, ibid., *81*, 309 (1977).
157. (a) J. F. Evans, T. Kuwana, M. T. Henne, and G. P. Royer, ibid., *80*, 409 (1977); (b) D. C. S. Tse and T. Kuwana, Anal. Chem., *50*, 1315 (1978); (c) G. J. Samuels and T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., *103*, 307 (1981), (d) J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., *101*, 117 (1979)
158. (a) C. P. Andrieux and J. M. Savéant, ibid., *93*, 163 (1978); *134*, 163 (1982); *142*, 7 (1982); (b) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, ibid., *114*, 159 (1980); (c) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, ibid., *123*, 171 (1981)
159. (a) G. T. Cheek and R. F. Nelson, Anal. Lett., *A11*, 393 (1978); (b) N. Yamamoto, Y. Nagasawa, S. Shuto, M. Sawai, T. Sudo, and H. Tsubomura, Chem. Lett., 245 (1978)
160. (a) T. Osa and M. Fujihira, Nature, *264*, 349 (1976); (b) M. Fujihira, A. Tamura, and T. Osa, Chem. Lett., 361 (1977); (c) M. Fujihira, T. Osa, D. Hursch, and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., *88*, 285 (1978); M. Fujihira, T. Kubota, and T. Osa, ibid., *119*, 379 (1981); (d) A. Kirsch De Mesmaeker and R. Dewitt, Electrochim. Acta, *26*, 297 (1981); (e) J. M. Bolts and M. S. Wrighton, J. Am. Soc., *100*, 5257 (1978); (f) W. J. Albery,

A W Foulds, K J Hall, and A R Hillman, J Electrochem Soc, *127*, 654 (1980)
161. D J G Ives and G J Janz, eds, *Reference Electrodes*, Academic, New York, 1961
162. J. N. Butler, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay and C. W Tobias, eds), Vol. 7, Wiley-Interscience, New York, 1970
163. Плесков В. А.//Усп. хим 1947 Т 16 С 254
164. H.-M. Koepp, H Wendt, and H Strelow, Z Electrochem, *64*, 483 (1960).
165. H. Schneider and H Strelow, J Electroanal Chem, *12*, 530 (1966)
166. L. V. Nelson and R T Iwamoto, Anal. Chem, *33*, 1795 (1961)
167. I. M. Kolthoff and F. G Thomas, J Phys Chem, *69*, 3049 (1985).
168 O Popovych, Anal Chem, *38*, 558 (1966)
169. J F Coetzee and J. J. Campion, J Am. Chem Soc, *89*, 2513, 2517 (1967)
170. J Brenet, J. Chim. Phys, *66*, 1057 (1969)
171. N Matsuura, K Umemoto, M Waki, Z Takeuchi, and M. Omoto, Bull Chem. Soc, Jpn, *47*, 806 (1974)
172. G. Gritzner and J Kůta, Pure Appl. Chem., *54*, 1527 (1982).
173. V. D Parker, J Am Chem. Soc, *96*, 5656 (1974); *98*, 98 (1976)
174 W H. Tiedemann and D N. Bennion, J. Electrochem. Soc., *117*, 203 (1970)
175. Плесков В А.//Ж. физ. хим. 1948 Т 22. С. 351
176 H Lund, Acta Chem Scand, *11*, 491, 1323 (1957)
177. P Walden and E. J Birr, Z. Phys. Chem., *144A*, 269 (1929).
178. G. Cauquis and D. Serve, Bull. Soc Chim. Fr., 302 (1966)
179. H. Yeager and B. Kratochvil, J. Phys. Chem., *73*, 1963 (1969)
180 B. Kratochvil, E. Lorah, and C. Garber, Anal. Chem., *41*, 1793 (1969).
181. D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreider, and T. R. Shearer, ibid, *39*, 103 (1967).
182 J. Sedlet and T. DeVries, J. Am. Chem Soc., *73*, 5808 (1951).
183. D. R. Cogley and J. N. Butler, J. Electrochem Soc, *113*, 1074 (1966).
184. R. N. Hammer and J J. Lagowski, Anal. Chem., *34*, 597 (1962).
185. J. F Coetzee and G. R. Padmanabhan, J. Phys Chem., *66*, 1708 (1962)
186 H W Salzberg and M. Leung, J Org Chem, *30*, 2873 (1965)
187. J. C. Synnott and J N. Butler, Anal Chem, *41*, 1890 (1969)
188 A I Popov and D H Geske, J Am Chem Soc, *79*, 2074 (1957)
189. Каурова Г. И, Трубина Л. М, Аджемян Ц А.//Электрохимия, 1967 Т. 3 С. 1222.
190 A. G. Dougnty, M Fleischmann, and D Pletcher, J. Electroanal. Chem, *51*, 329 (1974).
191. B. Burrows and R. Jasinski, J Electrochem. Soc, *115*, 318 (1968)
192 W. H Smyrl and C. W Tobias, J Electrochem. Soc., *113*, 754 (1966)
193 V. A Pleskov and A. M. Monoszon, Acta Physicochim USSR, *2*, 615 (1935)
194 L. W Marple, Anal Chem, *39*, 844 (1967)
195. J. B. Conant, L. F. Small, and B S. Taylor, J Am. Chem. Soc, *47*, 1959 (1925).
196 H. A Laitinen and C. J Nyman, ibid, *70*, 2241 (1948)
197 R. C Larson, R T Iwamoto, and R N Adams, Anal Chim. Acta, *25*, 371 (1961).
198. J. Sedlet and T. DeVries, J Am Chem Soc., *73*, 5808 (1951)
199 H W. Sternberg, R E Markby, and I Wender, J Electrochem. Soc., *110*, 425 (1958).
200 U Bertocci, Z Electrochem., *61*, 434 (1957)
201. A. Cisak and P J Elving, J Electrochem Soc, *110*, 160 (1963)
202 M. C. Giordano, J C Barzan, and A. J. Arvia, Electrochim. Acta, *11*, 741 (1966)
203. J. Chalik and J Simek, Coll. Czech Chem. Commun, *23*, 615 (1958)
204. J. O'M, Bockris, Discuss Faraday Soc, *1*, 95 (1947).
205 W. B Mather and F C Anson, Anal Chem, *33*, 1634 (1961)
206 V. Plichon, Bull Soc Chim. Fr, 262 (1964)



207. G Adhami and M. Herlem, J Electroanal. Chem, *26*, 363 (1970).
208 J C James Trans Faraday Soc, *47*, 1240 (1951); I Bergman and J C James, ibid, *50*, 60 (1954)
209 B E Conway, N. Marincic, D Gilroy, and E. Rudd, J Electrochem Soc, *113*, 1144 (1966).
210 J. Badoz-Lambling and M. Sato, Acta Chim. Hung, *32*, 191 (1962)
211 J Perichon and R. Buvet Electrochim Acta, *9*, 567 (1964)
212 A K. Hoffman, W. G Hodgson, D L Maricle, and W. H Jura, J Am Chem Soc, *86*, 631 (1964)
213 R. E. Dessy, W. Kitching, and T. Chivers, ibid, *88*, 453 (1966)
214 C. S Swain, A. Ohno, D. K. Roe R Brown, and T Maugh ibid, *89*, 2648 (1967).
215 G. Schober and V. Gutmann, Monatsh Chem, *89*, 401, 649 (1958)
216. G. J Hills, in Ref. 161, p 433
217. A K Gupta, J. Chem. Soc, 3473 (1952)
218 I. M Kolthoff and T. B Reddy, Inorg Chem., *1*, 189 (1962)
219. J Perichon and R. Buvet, Bull. Soc Chim. Fr, 3697 (1967)
220 P. T Cottrell and C K Mann. J Electrochem. Soc., *116*, 1499 (1969)
221. R. R Rao. S B Milliken, S. L. Robinson, and C K Mann Anal Chem., *42*, 1076 (1970).
222. G Cauquis and D Serve, J Electroanal. Chem., *27*, App 3 (1970)
223 B. S. Jensen and V. D. Parker, J Chem. Soc, Chem. Commun., 367 (1974)
224. R J Jasinski and S. Kirkland, Anal. Chem., *39*, 1663 (1967)
225. R. J Jasinski and S. Carroll, ibid, *40*, 1908 (1968)
226. C. D. Thompson, F. D Bogar, and R. T. Foley, ibid, *42*, 1474 (1970).
227. D. R Burfield, ibid, *48*, 2285 (1976)
228. W Rogers and S M. Kipnes, ibid, *27*, 1916 (1955)
229. G B. Bachman and M. J. Astle, J Am. Chem Soc, *64*, 1303 (1942)
230. Мамп Ч.//*Электрохимия металлов в неводных растворах*: Пер с англ М.: Мир; 1974, с 7—81.
231. Y. Mugmier and E. Laviron, J Electroanal Chem *110*, 375 (1980)
232. (a) R H. McKee and C. J Brockmann, Trans Electrochem Soc., *62*, 203 (1932); (б) R. H. McKee and B. G Gerastopolou, ibid., *68*, 329 (1935)
233 A. J. Parker, Electrochim. Acta, *21*, 671 (1976)
234 V Gutmann, ibid, *21*, 661 (1976).
235 V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978
236. Быкова Л. Н., Петров С. И.//Ж. анал. хим., 1972 Т. 27. С. 1076.
237 L. Eberson and B. Helgée, Chim Ser, *5*, 49 (1974)
238 L Eberson and B Helgée, Acta Chem Scand, *B29*, 451 (1975)
239. L Eberson and B Helgée, ibid, *B31*, 813 (1977); *B32*, 159 (1978)
240 S R Ellis, D Pletcher, P. Gough, and S. R. Korn, J Appl Electrochem, *12*, 687 (1982).
241. T C Franklin and L Sidarous, J Electrochem Soc., *124*, 65 (1977)
242 J. M Sullivan, D C Hanson, and R Killer, J Electrochem Soc, *117*, 779 (1970)
243 D Seebach and H A Oei, Angew. Chem., *87*, 629 (1975).
244. Ref 230, p. 57 ff
245 Мани Ф., Барлс К *Электрохимические реакции в неводных средах*: Пер. с англ. М.: Химия, 1974 479 с
246 J J Lagowski, ed, *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vols I and II, Academic, New York, 1966, 1967
247 J. Bertram M Fleischmann, and D Pletcher, Tetrahedron Lett, 349 (1971)
248 J Bertram, J P. Coleman, M Fleischmann, and D. Pletcher, J Chem Soc, Perkin Trans., *2*, 374 (1973).
249 (a) F Bobilliart, A. Thiebault, and M Herlem, C. R. Acad. Sci Ser C, *278*, 1485 (1974); (б) C Pitti, F Bobilliart, A. Thiebault, and M Herlem Anal. Lett, *8*, 241 (1975)
250. J P Coleman and D Pletcher, Tetrahedron Lett, 147 (1974)
251. A. Germain, P Otega, and A Commeyrus, Nouv. J. Chim, *3*, 415 (1979)

252 J H. Simons, J Electrochem. Soc , *95*, 47 (1949)
253 M. Schmeisser and P Sartori, Chem -Ing -Tech , *36*, 9 (1964)
254 S. Nagase, Fluorine Chem. Rev , *1*, 77 (1967)
255 M. Kilpatrick and J G Jones in *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* (J J Lagowski, ed ), Vol. II, Academic, New York, 1967, p 43 ff
256 Виницков Ю. Я, Шавкупов С. П, Бильдинов К. Н //Электрохимия 1976 Т. 12 С 1113
257 H P Raaen, Anal. Chem , *34*, 1714 (1962)
258 M E Runner, G Baloy, and M. Kilpatrick, J Am Chem Soc , *85*, 1038 (1963).
259 H H Rogers, S Evans, and J H Johnson, J Electrochem Soc , *111*, 701 (1964)
260 J. W. Sargent, A F. Clifford, and W R Lemmon, Anal Chem , *25*, 1727 (1953).
261 N Hackerman, E S Snavely, and I. D Fiel, Electrochim Acta, *12*. 535 (1967)
262 Вобтович Я Н, Казаков В Я. Старкова Т. Ф //Электрохимия, 1974 Т. 10, С. 404
263 G Pelit and J. Bessière J Electroanal Chem , *25*, 317 (1970); *31*, 393 (1971); *34*, 489 (1972)
264. H P. Fritz and T. Würmminghausen, J Electroanal. Chem , *54*, 181 (1974); J Chem. Soc , Perkin Trans *1*, 610 (1976); Z. Naturforsch , *32b*, 245 (1977)
265 Y. H So and L L Miller, Synthesis, 468 (1976)
266 W. Dannhauser and R C Cole, J Am Chem Soc., *74*, 6105 (1952)
267. F. E. Harris and C. T. O'Konski, ibid , *76*, 4317 (1954)
268 O. Hammerich, N S Moe, and V D Parker, J Chem Soc , Chem Comm un , 156 (1972)
269 O. Hammerich and V. D Parker, Electrochim Acta, *18*, 537 (1973)
270 S. D Ross, M Finkelstein, and R. C. Petersen, J Am Chem Soc , *86*, 4139 (1964)
271. M. Leung, J Herz, and H W. Salzberg J. Org Chem , *30*, 310 (1965)
272 L. Eberson and K Nyberg, J Am Chem. Soc , *88*, 1686 (1966)
273 O. Sock, P Lemoine, and M Gross. Electrochim Acta, *25*, 1025 (1980)
274. I. Bergman and J C James, Trans Faraday Soc , *48*, 956 (1952)
275 K. J P. Orton and A F Bradfield. J Chem Soc , 983 (1927)
276 J. A Knopp, W. S Linnell, and W. C Child, J, Phys Chem , *66*, 1513 (1962).
277. S Wawzonek, R Berkey, and D. Thomson, J Electrochem Soc , *103*, 513 (1956).
278. H. Lund and J Bjerrum, Ber. Dtsch. Chem. Ges , *64B*, 210 (1931)
279 H. A. Laitinen and C E. Shoemaker, J Am Chem. Soc , *72*, 663 (1950)
280. A F. Clifford and M. Giménez-Huguet, ibid , *82*, 1024 (1960)
281. W. B. Schaab, R. F Conley, and F. C Schmidt, Anal Chem , *33*, 498 (1961).
282 G. Silvestri, S Gambino, G Filardo, C Cuccia, and E. Guarino, Angew Chem., *93*, 131 (1981)
283 (a) M H. Miles and P. M Kellett, J Electrochem Soc , *115*, 1225 (1968), (б) ibid., *117*, 60 (1970)
284. M. Herlem, Bull. Soc Chim Fr , 1687 (1967)
285. M Herlem and A. Thiebault, ibid , 383 (1970); 719 (1971)
286 A. Demortier and A. J Bard, J Am Chem Soc , *95*, 3495 (1973)
287 J. M Savéant and A Thiebault, J Electroanal Chem , *89*, 335 (1978).
288. W. H Tiedemann and D N Benmon, J Electrochem. Soc , *117*, 203 (1970)
289 H. Schmidt and H Meinert, Z Anorg Allg Chem , *295*, 156 (1958)
290. R A. Benkeser and E M Kaiser J Am Chem Soc , *85*. 2858 (1963).
291 R. A. Benkeser and S J Mels, J Org Chem. *34*, 3970 (1969)
292. H. W. Sternberg, R E Markby, and I Wender, J Electrochem Soc , *110*, 425 (1963)
293 H W Sternberg, R E Markby, I Wender, and D. M. Mohilner, Ibid , *113*, 1060 (1966)
294 W. B Schaab, R E. Bayer, J R Siefker, J-Y Kim. P. W. Brewster, and F C Smith, Rec. Chem Prog , *22*, 197 (1961)
295 L M Mukherjee and S Bruckenstein, Pure Appl Chem , *13*, 421 (1966)
296 J R Jezorek and H B Mark. J Phys. Chem , *74*, 1627 (1970)
297. T. Lund and H Lund unpublished observation
298 E O Sherman and D C. Olson, Anal Chem , *40*, 1174 (1968)
299 J F Coetzee, Pure Appl Chem . *13*. 429 (1966)
300 A Hofmanova and K. Angelis, Chem Listy, *72*, 306 (1978); Chem Abstr , *88*, 179367 (1978)
301 (a) D. R Burfield, K H Lee, and R H Smithers, J Org Chem , *42*, 3060 (1977); (б) D. R. Burfield and R. H. Smithers, ibid , *43*. 3966 (1978); (в) D R. Burfield, G. H. Gan, and R H Smithers, J Appl. Chem Biotechnol , *28*, 23 (1978); (г) D. R. Burfield, R. H. Smithers, and A. S C. Tan, J Am Chem Soc , *46*, 629 (1981)
302. J F. Coetzee, G P. Cunningham, D K. McGuire, and G R Padmanabham, Anal. Chem , *34*, 1139 (1962)
303 G A Forcier and J. W. Olver, ibid , *37*, 1447 (1965)
304. N. S Moe, Acta Chem. Scand , *21*, 1389 (1967)
305. J F. O'Donnell, J T. Ayres, and C K. Mann, Anal. Chem , *37*, 1161 (1965)
306 J. W. Teter and W. J. Merwin, U S. Pat. 2,453,472 (1948); Chem Abstr , *43*, 2630 (1949)
307. J P Billon, J Electroanal Chem , *1*, 486 (1960).
308 E. M Abbot, A J Bellamy, and J. Kerr, Chem. Ind (London), 828 (1974); A. J. Bellamy, J B Kerr, C J McGregor, and I. S. MacKirdy, J Chem. Soc , Perkin Trans 2, 161 (1982).
309. R E Visco, Electrochem Soc. Meet . Dallas, Tex., May 1967.
310 S B Brummer, J Chem. Phys., *42*, 1636 (1965)
311 (a) M. Bréant, M Bazoin, C Buisson, M Dupin. and J-M. Rebattu, Bull Soc Chim Fr., 5065 (1968); (б) M. Bréant and C. Buisson, J Electroanal Chem , *24*, 145 (1970); (в) M Bréant, Bull Soc Chim. Fr , 725 (1971)
312. H. Kiesele. Anal Chem., *52*, 2230 (1980); *53*, 1952 (1981)
313 J. Heinze, Angew Chem , *93*, 186 (1981).
314 H W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, and D. M. Mohilner, J Am Chem Soc , *89*, 186 (1967); 91, 4191 (1969).
315 J.-Y. Gal and T. Yvernault, Bull Soc Chim Fr., 2270 (1971); 839 (1972).
316 J-E. Dubois and G. Dodin, Tetrahedron Lett , 2325 (1969)
317. H. Normant, Angew Chem , *79*, 1029 (1967)
318 J E. Dubois, P -C Lacaze, and A M de Flequelmont, C R Acad Sci , C, *262*, 181, 249 (1966)
319. S Sakura, J Electroanal. Chem , *80*, 315, 325 (1977); K. Izutsu, S. Sakura, and T. Fujinaga, Bull Chem. Soc. Jpn , *45*, 445 (1972)
320 K Itava, M Kawal, and S Toshima, J Am. Chem Soc , *100*, 5996 (1978)
321. P. J Elving, J Electroanal. Chem , *29*, 55 (1971)
322 W R Turner and P. J Elving, Anal Chem , *37*, 467 (1965).
323. J N Butler, J. Electroanal Chem , *14*, 89 (1967)
324 F. M'Halla, J Pinson, and J M Savéant, J. Electroanal Chem , *89*, 347 (1978)
325 I. M Kolthoff and T B. Reddy, J Electrochem. Soc., *108*, 980 (1961); (б) Inorg Chem , *1*, 189 (1962)
326. J A Zapp. Science, *190*, 422 (1975)
327. R Philippe and J -C. Merlin, Bull. Soc Chim Fr., 4713 (1968)
328 J Desbarres, P. Picket, and R L. Benoit, Electrochim Acta, *13*, 1899 (1968)
329 J F Coetzee, J. M. Simon, and R. J Bertozzi. Anal Chem , *41*, 766 (1969)
330 J B Headridge, D Pletcher. and M. Callingham, J Chem Soc A, 684 (1967).
331 J Martinmaa Suom Kea. B, *42*, 33 (1969)
332 J E Coetzee, Pure Appl Chem , *49*, 211, 217 (1977)

333 B Bry and B Tremillon, J Electroanal Chem, *30*, 457 (1971); *46*, 71 (1973)
334 M. Machtinger M J Vuaille, and B Tremillon, ibid, *83*, 273 (1977)
335 R E. Johnson, NASA Tech. Memo, NASA TMX-1283 (1966), NASA TMX-1380 (1966)
336 G. M. McNamee, B. C Willett, D M LaPerriere, and D. G Peters, J. Am Chem Soc., *99*, 1831 (1977)
337 A. K. R. Unni, L Ellias, and H I Schiff, J Phys. Chem, *67*, 1216 (1963)
338 L. S. Marcoux, J M Fritsch, and R N Adams, J. Am Chem Soc, *89*, 5768 (1967)
339 H. J McComsey, Jr and M S Spritzer, Anal Lett, *3*, 427 (1970)
340 J Courtot-Coupez and M L'Her, Bull Soc Chim Fr., 1631 (1970)
341 D R. Cogley, J C Synnott, J N Butler, and E. Grunwald, Electrochem Soc Meet, Washington, D C, May 1971, Extended Abstract 122
342 R. F. Nelson and R. N Adams, J Electroanal Chem, *13*, 184 (1967).
343. A. N. Dey and B P Sullivan, Electrochem. Soc. Meet, May 1970, Abstract No 326
344. A. Caiola, G Guy, and J C Sohm, Electrochim Acta, *15*, 555 (1970)
345 G Eichinger, J. Electroanal Chem, *74*, 183 (1976).
346 R Lines and V. D. Parker, Acta Chem Scand., *B31*, 369 (1977)
347. S. Nakabayashi, A Fujishima, and K. Honda, J. Electroanal. Chem, *111*, 391 (1980)
348. (a) H. Schäfer, Chem-Ing-Tech., *42*, 164 (1970); (б) H. Schäfer and H. Künzel, Tetrahedron Lett, 3333 (1970).
349 A. Misono, T Osa, T Yakamichi, and T. Kodoma, J. Electrochem Soc., *115*, 266 (1968).
350 A Caillet and G Demange Guerin, J. Electroanal Chem., *40*, 69 (1972).
351. J. Phelps, K S V. Santhanam, and A J. Bard, J. Am. Chem Soc, *89*, 1752 (1967).
352 K. Nyberg, Acta Chem Scand, *24*, 1609 (1970)
353. (a) L. L. Miller and E A Mayeda, J. Am Chem. Soc, *92*, 5818 (1970); (б) P Castellonese and P. C Lacaze, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *274*. 2050 (1972); (в) L A Tinker and A J. Bard, J Am. Chem Soc., *101*, 2316 (1979); (г) P. C. Lacaze, J E. Dubois, and M. Delmar, J. Electroanal Chem, *102*, 135 (1979)
354 J E. Gordon, J Am Chem Soc, *87*, 4347 (1965).
355 A Kisza, Z. Phys. Chem (Leipzig), *237*, 97 (1968).
356 M. Eleischmann and D. Pletcher, Tetrahedron Lett., 6255 (1968).
357. K. Rousseau, G C Farrington, and D. Dolphin, J Org. Chem., *37*, 3968 (1972).
358 G Cauquis and D Serve, C R Acad Sci., Ser. C, *262*, 1516 (1966)
359 H. Yeager and B. Kratochvil, J Phys Chem, *73*, 1963 (1969)
360 R H. McKee, Ind. Eng. Chem, *38*, 382 (1946).
361. M. M Baizer, J Electrochem Soc, *111*, 215 (1964)
362 R. Engels, W. J. M. van Tilborg, and C J. Smit, Sandbjerg Meet, 1981, Abstracts of Papers, p 73
363 (a) B L. Furt, D Richardson, and S. N Bhadani, Can. J. Chem, *44*, 711 (1966); (б) N. Yamazaki, S Nakahama. and S Kambara. Polym Lett, *3*, 57 (1965)
364 T Fujinaga, K. Izutsu, and T Nomora, J Electroanal Chem, *29*, 203 (1971)
365 (a) M. M. Baizer and J P Petrovich, J Electrochem. Soc, *114*, 1023 (1967); (б) J P. Petrovich and M. M Baizer, ibid, *118*, 447 (1971)
366 J. Robinson and R A. Osteryoung, J Am. Chem Soc., *101*, 323 (1979); J Robinson and R A Osteryoung, ibid, *102*, 4415 (1980); R J Gale and R A Osteryoung, J. Electrochem. Soc, *127*, 2167 (1980)
367 A. Brändström and K. Gustavii, Acta Chem Scand., *23*, 1215 (1960); A Brändström, P. Berntsson, S. Carlsson, A Djurhuus, K. Gustavii, U Junggren, B. Lamm and B Samuelsson, ibid, *23*, 2202 (1969)
368 A Brändström, *Preparative Ion Pair Extraction* Apotekersocieteten, Stockholm 1974
369 M Makosza and E Bialecka, Synth. Commun., *8*, 513 (1978).
370 H O House, L. Feng, and N P Peet, J Org Chem, *36*, 2371 (1971).
371 H. Guthke, K Wintersberger, F Beck J. G Floss and W. Habermann, Fr. Pat 1, 476, 162, Chem. Abstr., *67*, 104624 (1967)
372 W. B Mather and F. C. Anson, Anal. Chem., *33*, 1634 (1961)
373 (a) P. E Iversen and H. Lund, Tetrahedron Lett., 3523 (1969); (б) P. E Iversen, ibid., 55 (1971); (в) M M Baizer, J. L. Chruma, and D. A. White Tetrahedron Lett., 5209 (1973), (а) R. C. Hallcher and M M. Baizer, Liebigs Ann. Chem., 737 (1977).
374. A. Hickling, Trans. Faraday Soc., *38*, 27 (1942)
375. J. J. Lingane and S. L. Jones, Anal Chem, *22*, 1169 (1950)
376 R. Schindler, H Will, and L. Holleck, Z Electrochem, *63*, 596 (1959).
377. J. Tacussel, Electrochim. Acta, *11*, 381 (1966)
378. A. Bewick and O. R. Brown, J Electroanal. Chem, *15*, 129 (1967).
379 J. E. Harrar and E. Behrin, Anal. Chem, *39*, 1230 (1967)
380. H. Matschner and H. Unger, Wiss Z Univ. Halle, Math.-Naturwiss, Reihe, *18*, 341 (1969).
381. S. C. Creason and R. F. Nelson, J. Chem Educ., *48*, 775 (1971)
382. Неранов А. С., Ефимов О Н., Гальперин Л. Н//Ж. физ. хим. 1972. Т. 46.
383 H Matschiner, K. B. Otte, H. Unger, and A. Steinert, Chem. Tech (Leipzig), *26*, 106 (1974)
384. F. L Hand and R. F Nelson, Anal Chem, *48*, 1263 (1976).
385. G. L. Booman and W B. Holbrook, ibid., *35*, 1793 (1963)
386. A. J Bard and K S V. Santhanam. *Electroanalytical Chemistry* (A J. Bard, ed.), Vol. 5, Dekker, New York, 1970, p. 215
387 J. A. Von Frauenhofer and C H. Banks, *The Potentiostat and Its Applications*, Butterworth, London, 1972
388. W. M Schwarz and I Shain, Anal. Chem., *35*, 1770 (1963); W. L Underkofler and I. Shain, ibid., *35*, 1778 (1963).
389. R. Breslow and R. F. Drury, J Am. Chem Soc, *96*, 4702 (1974)
390 S. J. Reddy and B R Krishnan, Indian J Chem., *8*, 626 (1970).
391. B Lamm and B Samuelsson, Acta Chem Scand., *24*, 561 (1970).
392. S Bogan, L. Meites, E. Peters and J M Sturtevant, J Am Chem Soc., *73*, 584 (1951)
393 T. DeVries and J L. Kroon, ibid., *75*, 2484 (1953)
394 R. D. Weaver and G C. Whitnack, Anal. Chm Acta, *18*, 51 (1958)
395. H Lund, «Studier over Elektrodereaktioner i Organisk Polarografi og Voltammetri», Thesis, Aarhus, 1961, p 93.

## II. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ГРУППАМ

### ГЛАВА 6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Р. Дитц*

В данной главе рассматриваются лишь такие реакции углеводородов, в которых принимают участие их анионы, образующиеся при электровосстановлении в результате переноса одного или двух электронов на нейтральную молекулу углеводорода.

Легкость присоединения электрона зависит от сродства к электрону данного углеводорода и энергии сольватации образующихся ионов. Наиболее легко протекает восстановление полициклических ароматических углеводородов.

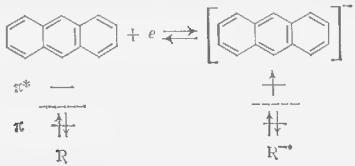
Как известно, метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) [1] наиболее успешно был использован для описания свойств именно этого класса соединений и их электрохимическое поведение не является исключением. Так, наличие корреляции между потенциалами восстановления и энергиями молекулярных орбиталей ароматических углеводородов позволило Хойтинку создать четкую картину электрохимического восстановления, которая послужила впоследствии моделью для описания механизмов большинства процессов органической электрохимии. Общие итоги этого классического исследования были изложены Хойтинком [2]. Имеется ряд обзоров, посвященных исследованиям с использованием полярографии [3] и физико-химических методов [4, 5]. В настоящей главе основное внимание уделено химическим реакциям анионов, генерируемых электрохимически. Восстановление углеводородов катодно генерируемыми сольватированными электронами, а также на каталитически активных электродах в процессах электрохимического гидрирования рассматривается в гл. 27 и 26 соответственно.

### 6.1. Образование анион-радикалов

Судя по характеру вольтамперных кривых [6, 7], электровосстановление многих ароматических углеводородов в растворителях с низкой протонодонорной активностью протекает в две раздельные стадии. Вольтамперограмма для первой из этих стадий имеет форму, характерную (см. гл. 3) для процесса быстрого обратимого переноса электрона с образованием продукта, достаточно стабильного для того, чтобы он успел продиффундировать в глубь раствора [7, 8]. Аналогично ведут себя даже полимеры винилпроизводных ароматических углеводородов [9]. Электровосстановление антрацена в диметилформамиде (ДМФА), содержащем $н$-$Bu_4NClO_4$, при контролируемом потенциале, точно соответствующем потенциалу переноса первого электрона, приводит к продукту, спектр ЭПР которого идентичен спектру продукта восстановления антрацена металлическим натрием в тетрагидрофуране [10]. Впервые анион-радикалы ароматических углеводородов были обнаружены [11, 12] при взаимодействии этих веществ со щелочными металлами в простых эфирах. Электропроводность получаемых при этом растворов свидетельствовала [13] о ионном характере образующихся продуктов. В то же время по данным спектроскопии ЭПР [12], в такого рода ионе углеводорода на низшей антисвязывающей орбитали присутствует неспаренный электрон. Таким образом, электродная реакция антрацена может быть описана уравнением (6.1); здесь же показано изменение заселенности низшей



вакантной и высшей занятой молекулярных орбиталей при образовании аннон-радикала антрацена




(6.1)

При использовании щелочных металлов (M) в эфирах многие углеводороды (R) могут претерпевать и более глубокое восстановление (уравнения 6.2—6.4). Для исследования равновесных реакций в таких системах применяли методы измерения магнитной восприимчивости, абсорбционную спектроскопию и спектроскопию ЭПР [12, 14, 15]. Было установлено, что константы равновесия и степень ассоциации ионов очень сильно зависят от природы растворителя и катиона [16]. В апротонных условиях для многих углеводородов может реализоваться вторая стадия электровосстановления, которая является электрохимическим аналогом реакции (6.3) и соответствует образованию дианиона (см. разд. 6.3).

$$R + M \rightleftarrows R^{-\cdot} + M^{+} \tag{6.2}$$

$$R^{-\cdot} + M^{+} + M \rightleftarrows R^{2-} + 2M^{+} \tag{6.3}$$

$$R^{2-} + 2M^{+} + R \rightleftarrows 2R^{-\cdot} + 2M \tag{6.4}$$

Полярографические потенциалы полуволн первой стадии восстановления ароматических углеводородов в 75 %-м [17] и 96 %-м водном диоксане [18], 2-метоксиэтаноле [19] и диметилформамиде [20] линейно зависят от энергии низших вакантных орбиталей этих углеводородов, рассчитанных методом Хюккеля. Причины, обусловливающие существование такой зависимости, рассмотрены в гл. 1. Наличие корреляции между значениями $E_{1/2}$ и энергиями НВО, рассчитанными методом МОХ, способствовавшее развитию теоретических представлений о роли химических стадий в процессах электровосстановления, рассмотрено ниже (см. разд. 6.2.1). Однако успех метода МОХ здесь, как и во многих других случаях, может быть обусловлен случайной компенсацией ошибок [21—23]. Различия в гибридизации [24], влияние заместителей [25], напряжение в конденсированных системах [26] и неплоскостность [27—29] корректируются с помощью приближенной теории возмущений.

Значения потенциалов, измеренных в протонных растворителях, отражают [23] не только легкость переноса электрона в растворе, но и скорость сопряженных с ним реакций протонирования (разд. 6.2.1). Вследствие этого потенциалы восстанов-

ления как термодинамические величины могут быть измерены только в апротонных растворителях [20]. При тех же самых условиях в ацетонитриле, содержащем в качестве акцептора электрофилов и нуклеофилов оксид алюминия, могут быть определены потенциалы анодного окисления [30]. Согласно теории молекулярных орбиталей [1], энергии высшей занятой и низшей вакантной орбиталей альтернантных углеводородов расположены симметрично относительно некоего среднего уровня. Было показано [30], что та же картина наблюдается и для окислительно-восстановительных потенциалов, определенных экспериментально. Наличие такого рода симметрии наводит на мысль, что среднее значение обратимых окислительно-восстановительных потенциалов может быть использовано как абсолютная точка отсчета при измерениях потенциала. Аналогичным образом для построения абсолютной шкалы электродных потенциалов были использованы [31] и линейные корреляционные зависимости между σ-константами Гаммета и окислительно-восстаиовительными потенциалами метилнафталинов и метилантраценов. Решающее значение здесь сыграл тот факт, что различие в энергиях сольватации иона и нейтральной молекулы не зависит от природы растворителя и углеводорода [30, 31].

Процесс электровосстановления, осуществляемый при таком значении потенциала, при котором, судя по данным вольтамперных кривых, происходит перенос одного электрона, широко использовали [32–38] для генерирования анион-радикалов углеводородов и исследованиях методом ЭПР. Таким путем удалось расширить набор противоионов, включив в него ионы тетраалкиламмония. Сочетание методов вольтамперометрии и ЭПР позволило показать, что анион-радикал дибензоноркарадиена не изомеризуется [36], скорость протонирования анион-радикала циклооктотетраена невысока [37] и что время жизни анион-радикала *цис*-стильбена до изомеризации составляет несколько секунд [38]. Метод генерирования анион-радикалов при контролируемом токе в проточной ячейке обеспечивает постоянство их концентрации, необходимое для определения скорости гомогенного переноса электрона между анион-радикалом и нейтральной молекулой по уширению линий в спектре ЭПР [39].

Скорость переноса электрона на ароматические углеводороды высока как в гомогенных, так и в гетерогенных процессах [39, 40]. В простой внешнесферной реакции переноса электрона фактором, лимитирующим скорость, является перестройка сольватной оболочки. Процесс переноса электрона протекает медленно только в том случае, когда он сопровождается конформационными изменениями; так, например, восстанавливаются циклооктатетраен [41] и аналогичные соединения с тройными связями [42], а также стильбены с пространственно-затрудненной структурой [28, 40]. На скорость переноса электрона влияет размер катиона [43, 44]; так, для циклооктатетраена скорость переиоса в случае $Me_4N^+$ в тридцать раз выше, чем в случае $n$-$Bu_4N^+$, и, следовательно, роль конформационных изменений может быть не столь велика, как принято считать [44].



Анион-радикалы углеводородов, получаемые восстановлением щелочными металлами в простых эфирах, стабильны в течение неопределенно долгого времени. Те же анион-радикалы, полученные при электровосстановлении углеводородов в ДМФА или ацетонитриле MeCN, которые содержат соли $R_4N^+$, значительно менее стабильны. На основании вольтамперных кривых можно судить лишь о том, достаточно ли стабилен анион-радикал, чтобы он успел продиффундировать от электрода. Более подробная информация может быть получена методом кулонометрии. В процессе электровосстановления с образованием стабильного анион-радикала расход электричества составляет $1\,F$ на 1 моль углеводорода, то же количество электричества требуется и для последующего анодного окисления полученных стабильных анион-радикалов. В соответствии с этим критерием, анион-радикалы антрацена [10, 45] и 9,10-дифенилантрацена [45] в ДМФА, содержащем катионы $n$-$Bu_4N^+$, стабильны только при низких температурах и пониженном давлении или в токе очищенного азота над поверхностью католита. Причиной гибели анион-радикалов могут служить реакции их протонирования (см. разд. 6.2.1) или переноса электрона в растворе (см. разд. 6.2.2). Верхний предел скорости этих реакций может быть оценен по скорости наложения потенциала, при которой вольтамперные кривые приобретают идеально обратимый характер. К сожалению, при исследовании кинетики распада электрохимически генерированных анион-радикалов [46] идентификация продуктов не проводилась

## 6.2. Реакции анион-радикалов

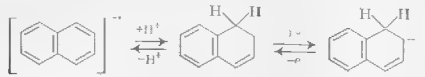
### 6.2.1. Протонирование

Классические представления о механизме электровосстановления ароматических углеводородов были развиты Хойтинком [47–50], использовавшим теорию молекулярных орбиталей для объяснения влияния эффекта протонирования на количество электричества, расходуемое в процессе восстановления.

Присоединение одного протона к анион-радикалу ароматического углеводорода сопровождается исключением из сопряжения одного из атомов с образованием π-радикала, структура которого аналогична структуре σ-комплекса Уиланда. Расчет методом МОХ показывает, что низшая вакантная орбиталь* π-радикала, образовавшегося из альтернантного углеводорода, должна иметь несвязывающий характер. В качестве примера приведено изменение заселенности низшей вакантной и высшей

* На самом деле, как видно из уравнения (6.5), имеется в виду высшая наполовину занятая орбиталь. — *Прим. перев.*

занятой молекулярной орбиталей при протонировании анион-радикала нафталина (уравнение 6.5)



(6.5)

Эта же орбиталь π-радикала, образовавшегося аналогичным образом из неальтернантного углеводорода, может быть несвязывающей или связывающей. Исходя из сказанного и из наличия корреляции между значениями $E_{1/2}$ и энергии граничной орбитали, рассчитанной методом МОХ, можно сделать вывод, что потенциал восстановления π-радикала будет всегда более положительным, чем потенциал восстановления исходного углеводорода, низшая вакантная орбиталь которого имеет антисвязывающий характер. Исходя из этого, реакция протонирования анион-радикала (уравнение 6.7) всегда сопровождается последующим переносом электрона либо от электрода (уравнение 6.8), либо от второго анион-радикала (см. уравнение 6.9). Вслед за этим происходит дальнейшее протонирование (см. уравнение 6.10).

$$R + e \rightleftarrows R^{\cdot-} \tag{6.6}$$

$$R^{\cdot-} + \text{Донор протонов} \rightleftarrows \dot{R}H \tag{6.7}$$

$$\dot{R}H + e\,(\text{электрод}) \rightleftarrows \bar{R}H \tag{6.8}$$

$$\dot{R}H + R^{\cdot-} \rightleftarrows \bar{R}H + R \tag{6.9}$$

$$\bar{R}H + \text{Донор протонов} \rightleftarrows RH_2 \tag{6.10}$$

Приведенная выше последовательность реакций может служить примером процесса *ECE*, где за переносом электрона (уравнение 6.6) следует химическая стадия (уравнение 6.7), после чего становится возможным перенос второго электрона (уравнения 6.8 и 6.9). Современная техника [39, 51] не позволяет с помощью чисто электрохимических методов сделать выбор между двумя возможными реакциями переноса второго электрона (уравнения 6.8 и 6.9). Однако скорости гомогенных реакций протонирования электрогенерированных анион-радикалов антрацена и 1,2-бензантрацена находятся в соответствии [52] со скоростями, определенными полярографическим методом при условии наличия последовательности реакций (6.6), (6.7) и (6.9).



Как следует из уравнений (6.8) и (6.9), протонирование анион-радикала во всех случаях сопровождается превышением катодного тока над уровнем, отвечающим расходу $1F$ электричества на 1 моль углеводорода. Соответственно понижается количество электричества, которое может быть затрачено при изменении направления тока. На образование дигидропроизводного необходимо затратить $2F$ электричества на 1 моль исходного вещества (уравнение 6.11); расход большего количества электричества означает, что само дигидропроизводное восстанавливается при данном потенциале.

$$R + 2e + \text{Донор протонов} \rightleftarrows RH_2 \tag{6.11}$$

Количество электричества, расходуемое на первой стадии восстановления к данному моменту времени, может служить мерой легкости протонирования анион-радикалов, которая в свою очередь зависит от используемого растворителя и структуры исходного углеводорода. В частности, скорость протонирования растет [17—20, 53] в ряду растворителей: ДМФА $<$ $<$ 96 %-й водный диоксан $<$ 75 %-й водный диоксан $<$ 2-метоксиэтанол. Аналогичный эффект наблюдается при введении в апротонные растворители возрастающих количеств доноров протонов (бензойной кислоты, фенола и воды) [54, 55]. При электровосстановлении антрацена в ДМФА в присутствии небольшого избытка фенола расходуется $2F$ электричества на 1 моль антрацена [55]. В случае тетрагидрофурана, когда возможно использование ряда буферных растворов, охватывающих широкий интервал значений pH, протонирование анион-радикалов является обратимым процессом [56]. Зависимость высоты и потенциала полярографической волны от pH позволяет построить диаграмму равновесий, определяющую область значений потенциала и pH, в которых продукты восстановления стабильны. Из этой диаграммы можно получить значения $pK_a$ для протонированных соединений $\cdot RH$, $^-RH$ и $RH_2$.

Легкость протонирования электрогенерированных анион-радикалов в заметной мере зависит от их структуры. При этом могут быть выделены несколько факторов.

1. Протонирование анион-радикалов протекает, как правило, тем легче, чем меньше сродство к электрону исходного полициклического углеводорода, что в свою очередь находит отражение в значении полярографического потенциала полуволны. В 2-метоксиэтаноле, например, высоты полярографических волн легко восстанавливающихся углеводородов соответствуют переносу одного электрона, тогда как высоты волн остальных углеводородов растут по мере смещения $E_{1/2}$ углеводорода в область более отрицательных значений потенциала [19, 53]. Протонирование таких высокоосновных анион радикалов, как анион-радикалы нафталина ($E_{1/2} = -2{,}53$ В; отн. нас. КЭ) и стильбена

(−2,19 В) заметно сказывается на их полярографическом поведении в смеси диоксан (96 %) - вода, но не проявляется в ДМФА [18, 20].

2. Анион-радикалы углеводородов с концевыми метиленовыми группами, например стирола [8] и ненасыщенных алифатических углеводородов [57], легко протонируются даже в формально апротонных условиях. Наличие фенильных заместителей стабилизирует такие анион-радикалы [58]. Легкость протонирования анион-радикалов α,ω-дифенилполиенов увеличивается по мере роста полиеновой цепи [59].

3. Углеводороды, обладающие кислотными свойствами, например тетрафенилпропен [24] или 4,5-метиленфенантрен [60], могут выступать в качестве доноров протонов по отношению к их собственному анион-радикалу (уравнения 6.12, 6.13).

$$Ph_2C{=}CH{-}CHPh_2 + e \rightleftarrows [Ph_2C{=}CHPh_2]^{-\bullet} \qquad (6.12)$$

$$[Ph_2C{=}CH{-}CHPh_2]^{-\bullet} + Ph_2C{=}CH{-}CHPh_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Ph_2\bar{C}{-}CH_2{-}CHPh_2 + Ph_2C{=}CH{-}\bar{C}Ph_2 \qquad (6.13)$$

Последующее протонирование и перенос электрона приводят к тетрафенилпропану.

Аналогично протекает при умеренных концентрациях и восстановление 1-фенилгексина-1. Образующийся при этом карбанион (аналогичный карбаниону в уравнении 6.13) может изомеризоваться и протонироваться, давая аллен — 1-фенилгексадиен-1,2, который восстанавливается легче, чем исходный гексин. При низких концентрациях деполяризатора реакция, приводящая к аллену, не протекает, и образование 1-фенилгексана происходит в результате прямого восстановления [61].

4. Наличие в молекуле *sp*-гибридизированного атома углерода облегчает протонирование. Анион-радикал дифенилацетилена лишь с трудом может быть обнаружен [34] в растворе после электролиза при контролируемом потенциале в ДМФА. Тетрафенилаллен можно рассматривать в качестве некого предельного случая [24]. В ДМФА уже через 0,2 мс после наложения катодного потенциала не наблюдается никаких отклонений формы зависимости ток - время от зависимости, соответствующей двухэлектронному процессу. Отсюда можно сделать вывод, что скорость химической реакции в последовательности стадий *ECE* должна превышать $10^3$ $с^{-1}$. В этом случае карбанион RH достаточно стабилен и его можно зафиксировать методом циклической вольтамперометрии и идентифицировать, использовав независимо полученное соединение (уравнение 6.14).

$$Ph_2C{=}C{=}CPh_2 \xrightarrow[-2\cdot\ -2{,}11В]{ECE} Ph_2C{=}CH{-}\bar{C}Ph_2 \underset{основание}{\rightleftarrows} Ph_2C{=}CH{-}CHPh_2$$

$$\Big\downarrow\!\!\Big\uparrow -e \quad -0{,}95В\ (отн.\ нас.\ КЭ) \qquad (6.14)$$

$$Ph_2C{=}CH{-}\dot{C}Ph_2$$



Ряд аргументов был высказан в пользу того, что протонирование электрогенерированных анион-радикалов осуществляется неионизированной молекулой донора протонов. Доноры протонов (фенол, уксусная и бензойная кислоты) обычно вводимые в апотонные растворители, слабо ионизированы, тем не менее полное протонирование [62] протекает быстро, даже при небольшом избытке донора протонов по сравнению с углеводородом. Зависимость [54] формы, высоты и потенциала волн на классических и переменнотоковых полярограммах от концентрации донора протонов соответствует зависимости ожидаемой для реакции с участием неионизированного донора. Форма зависимости ток — время при наложении катодного потенциала [39] для нафталина и антрацена в ДМФА в присутствии избытка фенола вполне согласуется с формой кривой, предсказываемой теорией для реакции псевдопервого порядка по фенолу.

Однако в буферных растворах ТГФ полярографическое поведение тетрацена и антрацена в зависимости от pH соответствует одновременному переносу электрона и протона [56]. При высоких значениях pH электродный процесс описывается уравнениями (6.6) и (6.15), а при низких — уравнением (6.16). К сожалению, получить буферные растворы в большинстве растворителей, используемых при электровосстановлении, невозможно.

$$R^{-\bullet} + H^+ + e \rightleftarrows \bar{R}H \qquad (6.15)$$

$$R + 2H^+ + 2e \rightleftarrows RH_2 \qquad (6.16)$$

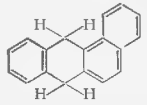
Существует ряд доказательств (см. разд. 6.4) того, что протонирование π-карбанионов RH протекает с более высокой скоростью, чем протонирование соответствующих анион-радикалов. В том случае, когда протонирование анион-радикала протекает достаточно быстро и его можно обнаружить с помощью инструментальных методов, восстановленные углеводороды $RH_2$ образуются в диффузионном слое, и, следовательно, любые дальнейшие процессы восстановления должны протекать с их участием. В протонных растворителях можно пренебречь обратной реакцией в равновесиях (6.7) и (6.10) и перейти к уравнениям (6.17) и (6.18).

$$R + 2e + 2HX \longrightarrow RH_2 + 2X^- \quad (E_1) \qquad (6.17)$$

$$RH_2 + 2e + 2HX \longrightarrow RH_4 + 2X^- \quad (E_2) \qquad (6.18)$$

При этом возможны два случая [63]. Если потенциал $E_2$ значительно более отрицателен, чем $E_1$, то при потенциале $E_2$ будет наблюдаться новая полярографическая волна. В обратном случае восстановление $RH_2$ будет проявляться в увеличении катодного тока при потенциале $E_1$. Если $E_2$ известен, то $RH_2$ можно идентифицировать с помощью графика зависимости $E_{1/2}$ — энергия орбитали или путем сравнения с модельными соединениями. В качестве одного из многих примеров [50, 63—65]

можно рассмотреть восстановление бенз[*a*]антрацена в 75 %-м водном диоксане. В этом случае вторая из двух полярографических волн, каждая из которых отвечает переносу двух электронов, наблюдается [64] при том же потенциале, что и первая волна нафталина. Следовательно, в случае этого углеводорода соединение $RH_2$ в уравнении (6.17) должно иметь структуру 7,12-дигидробенз[*a*]антрацена (1). Конечно, продукты, определенные таким образом, далеко не всегда совпадают с выделенными после препаративного электровосстановления, так как в процессе обработки возможна изомеризация восстановленных углеводородов



(1)

Довольно часто основными продуктами электровосстановления циклических углеводородов с сопряженными двойными связями в протонных растворителях являются соответствующие 1,4-дигидропроизводные [63, 64, 66, 67]. Так, например, нафталин в 2-метоксиэтаноле дает 1,4-дигидронафталин [66], циклооктатетраен в водном этаноле [67] — циклооктатриен-1,3,6. С точки зрения электронного строения более стабильны 1,2-изомеры, и поэтому обычно принимают, что реакция протонирования $^-RH$ и, по аналогии, $R^{\cdot}$ является кинетически контролируемой. Однако в ряде случаев могут сказываться и стерические факторы; так, например, циклогексадиен-1,4 — более стабилен, чем 1,2-изомер [68]. В случае кинетического контроля направление протонирования определяется энергией активации для различных переходных состояний. Скорости протонирования карбанионов в протонных растворителях очень велики, а энергии активации низки, поэтому структура переходного состояния должна быть близка к структуре карбаниона, и в качестве индекса реакционной способности можно использовать какое-либо свойство изолированного карбаниона [69, 70], например заряд на реакционном центре $q_r$. Энергия активации протонирования по положению r, несущему максимальный заряд $q_r$, будет минимальной. Обычно используют значения заряда, рассчитанные методом МОХ, причем в тех случаях, когда в $^-RH$ два центра обладают одинаково высокими зарядами, необходимо вносить поправку на индуктивный эффект метиленовой группы. Примеры верного предсказания структуры продуктов электровосстановления нафталина и циклооктатетраена на основе результатов расчета методом МОХ приведены на рис. 6.1. Указанный метод может быть успешно использован для большинства углеводородов.

В ряде случаев использование зарядов, рассчитанных методом МОХ, в качестве индекса реакционной способности оказалось неудачным, и это привело Хойтинка [71] к мысли о необходимости учета влияния электрического поля на распределение заряда. Так, для аниона терфенила значения $q_r$ свидетельствуют в пользу протонирования центрального кольца, тогда как по данным полярографии продукт восстановления содержит фрагмент, подобный бифенилу. Аналогичные трудности возникают с кватерфенилом и фенантреном. Молекулы этих трех углеводородов обладают сильной анизотропной поляризуемостью, и Хойтинку удалось показать на полуколичественном уровне, что в достаточно сильном электрическом поле распределение зарядов в анионах (в частности, в дианионах) изменяется в направлении, соответствующем результатам эксперимента. Падение потенциала вблизи поверхности раздела электрон — раствор велико, и в этой области напряженность электрического поля достигает [72] необходимой величины ($\approx 10^7$ В/см). Однако сомнительно, чтобы обе стадии протонирования (см. уравнения 6.7 и 6.10) протекали именно в этой области. При используемых потенциалах электрод имеет отрицательный заряд [73] и, следовательно, анионы должны отталкиваться от его поверхности.

Несмотря на то что с помощью теории молекулярных орбиталей можно предсказывать направление протонирования, попытки установить зависимость между относительными скоростями протонирования анион-радикалов и параметрами их молекулярных орбиталей были менее успешными. В частности, было



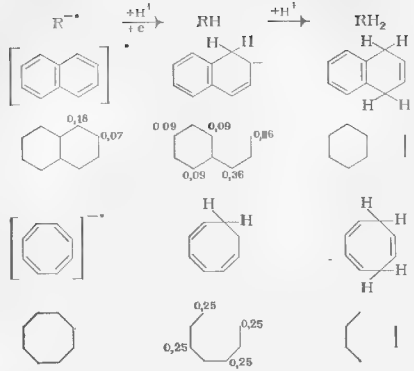



Рис. 6.1. Заряды, рассчитанные методом МОХ, для продуктов электровосстановления нафталина и циклооктатетраена:

В анионе $^-RH$ наличие метиленовой группы понижает заряд на соседних атомах углерода

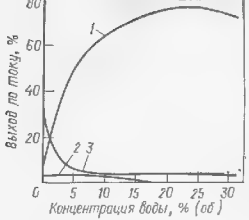



Рис 6.2 Влияние добавок воды на выход по току 1,4 дигидронафталина (*1*), 1,2 дигидронафталина (*2*) и тетралина (*3*) при электровосстановлении нафталина в ацетонитриле, содержащем *п*-толуолсульфонат тетраэтиламмония [76]

показано, что изменение максимального заряда в ряду семи незамещенных полициклических ароматических углеводородов не отражает [74] порядок увеличения скорости их протонирования в ДМСО. В водном ДМФА кинетика распада анион-радикалов шести альтернантных углеводородов соответствует реакции первого порядка ожидаемой для механизма *ECE*, но скорости реакций плохо коррелируют с используемыми в качестве индекса реакционной способности параметрами молекулярных орбиталей, даже с их произвольной линейной комбинацией [75].

Структура продуктов медленного протонирования анион радикалов в формально апротонных условиях может соответствовать присоединению протонов по положениям, отличным от положений, для которых расчет методом МОХ дает максимальное значение заряда. В отличие от примера, приведенного на рис. 6.1, восстановление нафталина в безводном ацетонитриле, содержащем *п*-толуолсульфонат тетраэтиламмония, сопровождается [76] преимущественным протонированием по положениям 1 и 2 с последующим восстановлением до тетралина. По мере увеличения содержания воды выход по току 1,4-дигидронафталина начинает превышать выход тетралина и 1,2-дигидропроизводного (рис. 6.2). Аналогично практически единственным продуктом электровосстановления в ДМФА циклооктатетраена является циклооктатриен-1,3,5 [67]. Получение этих более стабильных изомеров можно объяснить изменением направления протонирования *п*-карбаннона $^-$RH или катализируемой основаниями изомеризации соединения $RH_2$.

При электровосстановлении в формально апротонных условиях существуют три потенциальных источника протонов: протонодонорные примеси, растворитель и ионы $R_4N^+$. При электровосстановлении углеводородов были обнаружены [8] продукты, образование которых может быть связано с отрывом протона от ДМФА и MeCN, хотя электролиз проводили не при контролируемом потенциале. Вместе с тем имеются надежные доказательства протекания реакции между ионами тетраалкиламмония и сильноосновными анион радикалами (см разд. 6.2.4) При этом возможно как отщепление протонов, так и перенос электрона, и в обоих случаях образуются бутен-1 и три-*н*-бутиламин. Указанные продукты были обнаружены при электровосстановлении стильбена [8] и 1-фенилгексина-1 [61] в ДМФА,



содержащем *н*-$Bu_4N^+$. Утверждение [77], что скорость отрыва протона от иона тетраалкиламмония анион-радикалом циклооктатетраена достаточно велика и процесс может быть зафиксирован полярографическим методом, опровергнуто в ряде работ [37, 43, 44].

За немногими исключениями результаты исследования механизма электровосстановления ароматических углеводородов, описанные в литературе, соответствовали схеме *ECE*. При электровосстановлении флуорена и моно-9-замещенных флуоренонов в ДМФА на катоде наблюдалось выделение водорода [78]; зафиксировано образование соответствующих флуоренильных анионов и катализируемое основаниями их автоокисление в процессе обработки [79] Электровосстановление 9,9-дизамещенных флуоренов сопровождается разрывом связи [78]. В процессе электровосстановления фенантрена [74, 80] протекает реакция димеризации, по-видимому, радикалов •RH, образующихся по уравнению (6.7). Имеются доказательства, что диспропорционирование анион-радикалов с образованием дианионов (см. уравнение 6.4) может конкурировать с реакцией протонирования. Альтернативный механизм, обсуждаемый в разд. 6.3, предусматривает одновременное протонирование дианиона.

Описанные в этом разделе реакции электровосстановления могут быть осуществлены и такими традиционными химическими методами, как восстановление металлами [81] или каталитическое гидрирование [82]. Эти методы могут быть использованы и в случае углеводородов, восстановление которых невозможно осуществить путем гетерогенного переноса электрона с образованием анион-радикала. Однако реакции электрохимического восстановления имеют два преимущества. Во-первых, условия, необходимые для селективного восстановления, могут быть точно определены на основании несложного предварительного вольтамперометрического исследования. Во-вторых, использование в качестве противоионов четвертичных аммониевых катионов может приводить к тому, что направление реакции протонирования будет иным, чем при использовании растворов солей металлов.

### 6.2.2. Гомогенное окисление

В этом разделе рассмотрены реакции, в которых электрохимически генерированный анион-радикал углеводорода отдает электрон находящемуся в растворе другому веществу, которое таким образом претерпевает каталитическое восстановление. Таким образом, роль молекулы углеводорода сводится к переносу электрона от электрода к другому присутствующему в растворе соединению. Процесс переноса электрона данного типа будет заметно сказываться только при условии, что гомогенный окислительно-восстановительный потенциал второго растворенного вещества менее отрицателен, чем у исходного углеводоро-

да *. Однако при определении этого потенциала нельзя безоговорочно полагаться на вольтамперные кривые. Так, например, хотя процесс электровосстановления органических галогенпроизводных на ртутном электроде протекает с низкой скоростью, введение в раствор хлорбензола приводит к неограниченному росту тока, отвечающего образованию анион-радикала фенантрена [83]. Очевидно, что наблюдаемое явление связано с неким каталитическим процессом, обусловленным гомогенным переносом электрона от анион-радикала фенантрена (уравнения 6.19—6.23). Каталитический характер этому процессу придает наличие стадий регенерирования углеводорода (см. уравнения 6.20, 6.22).

$$R + e \rightleftarrows R^{-\bullet} \qquad (6.19)$$

$$R^{-\bullet} + PhCl \rightleftarrows R + [PhCl]^{-\bullet} \qquad (6.20)$$

$$[PhCl]^{-\bullet} \rightleftarrows Ph\bullet + Cl^- \qquad (6.21)$$

$$Ph\bullet + R^{-\bullet} \rightleftarrows Ph^- + R \qquad (6.22)$$

$$Ph^- + \text{Донор протонов} \rightleftarrows PhH \qquad (6.23)$$

Для ряда пар углеводород — органическое галогенпроизводное [83, 84] рост тока происходит до некоторого определенного предела. В этих случаях после электролиза могут быть выделены продукты сочетания свободных радикалов. Так протекает, например, восстановление антрацена в присутствии 1,2- и 1,3-дигалогенпроизводных, сопровождающееся образованием конденсированных ароматических систем [85], а также восстановление нафталина в присутствии *трет*-бутилхлорида, приводящее к смеси моно-*трет*-бутилпроизводных ди- и тетрагидронафталинов [83]. В то же время таким путем может происходить и образование нежелательных изомеров. Более подробно реакции такого рода рассмотрены в гл. 26.

Не исключено, что именно из-за восстановления других присутствующих в растворе соединений, выход по току при препаративном электровосстановлении углеводородов невысок. Так, одной из причин [45] (см. разд. 6.2) нестабильности электрогенерированных в растворе анион-радикалов антрацена может быть каталитическое восстановление следов кислорода, гомогенный окислительно-восстановительный потенциал которого менее отрицателен, чем у большинства углеводородов. Гомогенное восстановление ионов тетраалкиламмония также может служить причиной очень малого выхода по току при электро-

* На самом деле данный процесс может протекать и против перепада стандартного потенциала, благодаря смещению равновесия под действием последующей необратимой реакции. Таким образом, предположение о несоответствии гетерогенного и гомогенного потенциалов (см. ниже) становится совершенно излишним. Подробно данный вопрос рассмотрен в работе: *В. Г. Майрановский*//Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 244—276. — *Прим. перев.*



восстановлении нафталина $C_{10}H_8$ в апротонных растворителях (уравнения 6.24, 6.25).

$$C_{10}H_8 + e \longrightarrow [C_{10}H_8]^{-\bullet} \xrightarrow{+R_4N^+} C_{10}H_8 + R_4N\bullet \qquad (6.24)$$

$$R_4N\bullet \longrightarrow R_3N + \text{Алкен} + \text{Алкан} \qquad (6.25)$$

В результате электровосстановления нафталина в ацетонитриле, содержащем *п*-толуолсульфонат тетраэтиламмония [76], получены этилен и этан. Потенциал разряда ионов $R_4N^+$ на ртутном электроде соответствует потенциалу, при котором происходит образование амальгамы, и, по-видимому, значительно более отрицателен, чем потенциал гомогенного окислительно-восстановительного процесса.

В одном из вариантов [86] процесса фиксации атмосферного азота генерированные на катоде анион-радикалы нафталина используются для восстановления титана(IV) и первоначально образующегося комплекса титан(II) — азот. Электрохимическое восстановление регенерируемого нафталина придает этому процессу каталитический характер.

При окислении анион-радикала на металлическом электроде преимущественно образуется нейтральная молекула в основном, а не в возбужденном состоянии [87]. Иначе обстоит дело с гомогенным переносом электрона, который в тех случаях, когда он достаточно экзотермичен, может приводить к углеводородам, находящимся в возбужденном состоянии. Для простоты можно считать, что удаление электрона происходит с высшей связывающей молекулярной орбитали с образованием первого возбужденного синглета или триплета. При этом может наблюдаться электрохемилюминесценция [88—90] (уравнение 6.26).

$$R^{-\bullet} \xrightarrow[\text{гомогенная реакция}]{-e} R^* \xrightarrow{-h\nu} R \qquad (6.26)$$

По длине волны наблюдаемое излучение обычно соответствует полосе в спектре флуоресценции данного углеводорода, обусловленной переходом из первого возбужденного состояния в основное состояние. Энергия, выделяющаяся при гомогенном переносе электрона, определяется разностью окислительно-восстановительных потенциалов донора и акцептора плюс небольшой энтропийный член [91]; во многих случаях, когда наблюдается электрохемилюминесценция, этой энергии недостаточно для непосредственного образования синглетного состояния. В этих случаях выделившейся энергии достаточно лишь для получения низших триплетных состояний, тогда как образование синглетных состояний происходит путем диффузионно-кон-

тролируемой аннигиляции двух триплетов. Длина волны наблюдаемого при этом излучения отличается от длины волны основного синглета и появление излучения приписывается наличию возбужденных димеров (экзимеров) [92, 93], возбужденных комплексов с переносом заряда (экзиплексов) [94, 95] и флуоресцирующих продуктов распада анион-радикалов. В качестве акцепторов при электрохемилюминесценции могут выступать катион-радикалы соответствующих углеводородов, специально введенные в раствор алкилгалогениды [96] или дибензоилпероксид [97], а также случайные примеси, присутствие которых сказывается уже при концентрациях порядка $10^{-7}$ *М*. Рассматриваемый метод требует специальной экспериментальной техники (см. обзор [98]). В настоящее время центр внимания исследователей сместился с проблем энергетического баланса и тонкого механизма последовательности стадий, заключенных между переносом электрона и излучением, на проблемы квантового выхода данного процесса.

### 6.2.3. Реакции присоединения

Уже в первых работах по химии анион-радикалов [8, 80] было показано, что при электровосстановлении углеводородов в апротонных растворителях, содержащих диоксид углерода, происходит образование карбоксилатов. В этих условиях соответствующие дигидродикарбоксилаты были получены при препаративном восстановлении нафталина [80, 99], антрацена [8], 9,10-дифенилантрацена [8], фенантрена [80], бутадиена [99], стильбена [8] и дифенилацетилена [80]. Поскольку в случае нафталина карбоксилирование протекает по положениям 1 и 4, то следует предположить, что эта реакция, как и протонирование, является кинетически контролируемой. В качестве реакции, конкурирующей с карбоксилированием, может выступать протонирование; образование монокарбоксилатов наблюдалось при электровосстановлении нафталина в ДМФА [100] и стильбена в ацетонитриле [28]. Предполагают, что механизм рассматриваемого процесса (уравнения 6.27—6.29) аналогичен механизму протонирования и его наиболее важными стадиями являются реакции нуклеофильного присоединения к $CO_2$ анион-радикала (уравнение 6.27) и карбаниона (уравнение 6.29).

$$R^{-\bullet} + CO_2 \longrightarrow \bullet RCO_2^- \qquad (6.27)$$

$$\bullet RCO_2^- + R^{-\bullet} \rightleftarrows {}^-RCO_2^- \qquad (6.28)$$

$${}^-RCO_2^- + CO_2 \longrightarrow R(CO_2)_2^{2-} \qquad (6.29)$$

С этим механизмом согласуется экспериментально наблюдаемый факт [28], что введение в раствор $CO_2$ приводит к двукратному увеличению тока, отвечающего образованию анион-радикала стильбена. Однако трехкратное увеличение высоты пика на циклических вольтамперограммах хризена при введении



$CO_2$ объясняется [84] каталитическим восстановлением диоксида углерода (уравнение 6.30) и образованием карбоксилата в результате реакции сочетания двух анион-радикалов (уравнение 6.31).

$$R^{-\bullet} + CO_2 \rightleftarrows R + CO_2^{-\bullet} \qquad (6.30)$$

$$R^{-\bullet} + CO_2^{-\bullet} \longrightarrow {}^-RCO_2^- \qquad (6.31)$$

Механизм, включающий стадию образования $CO_2^{-\bullet}$, необходимо принимать во внимание для тех углеводородов (бутадиен, стирол, нафталин), которые восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем $CO_2$ [$\approx$—2,2 В (отн нас КЭ)], а также для электрохимически неактивных норборнаденов, образующих 3-нортрицикленкарбоновую (бицикло[2.2.1]гептен-3-карбоновую-7) кислоту [101]. Известно также, что химически генерированный $CO_2^{-\bullet}$ вступает в типичные реакции радикального присоединения [102].

Описан ряд реакций, формально аналогичных реакциям сочетания с диоксидом углерода: присоединение антрацена к $SO_3$ с образованием 9,10-дигидроантрацендисульфоната-9,10 [103], а также присоединение стирола и $\alpha$-метилстирола к ДМФА и ацетонитрилу [104], приводящее, например, к имину (уравнение 6.32), который затем гидролизуется до 4 фенилбутанола-2. В присутствии уксусного ангидрида в ДМФА, содержащем ионы $n$-$Bu_4N^+$, антрацен подвергается двухэлектронному восстановлению [105] до ацетата енольной формы 9-ацетил-9,10-дигидроантрацена, тогда как в ДМФА, содержащем катионы лития, образуется 9-ацетил-9,10-дигидроантрацен.

$$PhCH{-}CH_2 + 2e + H^+ \xrightarrow{MeCN} PhCH_2CH_2\overset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}{-}N^- \qquad (6.32)$$

В расплавленном нитрате тетра-$n$-бутиламмония (при 150 °С) возможно катодное алкилирование анионов углеводородов [106]. В этих условиях восстановление незамещенных полициклических ароматических углеводородов протекает в одну двухэлектронную стадию. Восстановление антрацена при потенциале такой волны приводит к 9-$n$-бутилантрацену. Указанный потенциал близок к предельному значению, при котором происходит образование три-$n$-бутиламина и бутена. Однако нафталин при этом потенциале не восстанавливается и не алкилируется, и поэтому предполагают, что реакция алкилирования антрацена протекает путем взаимодействия его анион-радикала с $n$-$Bu_4N^+$.

Существует ряд механизмов, по которым могут протекать рассмотренные в данном разделе реакции. В частности, и анион радикал, и дианион (см. разд. 6.3) могут выступать как в качестве доноров электронов, так и нуклеофилов; в равной мере это относится и к промежуточным карбанионам. Кроме того, углеводороды и анионы могут реагировать со свободными

присоединении к анион-радикалу углеводорода не протона, а иной группы рассмотрены в гл. 29

### 6.2.4. Димеризация и полимеризация

Анион-радикалы углеводородов являются сильными нуклеофилами, поэтому восстановление путем переноса электрона углеводородов, склонных к реакциям нуклеофильного присоединения, может сопровождаться олигомеризацией. Полимеризация фенилалкенов была открыта в ходе классической работы по изучению продуктов реакции углеводородов со щелочными металлами. Так, например, было установлено, что в эфирах стирол полимеризуется при реакции как со щелочными металлами [107], так и с кумилкалием [108]. В таких системах образующийся на первой стадии анион-радикал (уравнение 6.32) может димеризоваться (уравнение 6.34) или присоединяться к нейтральной молекуле (уравнение 6.35). При этом в качестве источника электронов может выступать металл, карбанион или анион-радикал [109].

$$RCH{-}CH_2 + e \rightleftarrows [RCH{=}CH_2]^{-\bullet} \qquad (6.33)$$

$$2[RCH{=}CH_2]^{-\bullet} \rightleftarrows R\bar{C}HCH_2CH_2\bar{C}HR \qquad (6.34)$$

$$[RCH{=}CH_2]^{-\bullet} + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows R\bar{C}H_2CH_2CH_2\dot{C}HR \qquad (6.35)$$

Рост цепи анион-радикалов может протекать по реакции как нуклеофильного, так и радикального присоединения к мономеру; в случае дианнона наблюдается только нуклеофильная атака. Радикальные центры быстро исчезают в результате бимолекулярных реакций, тогда как исчезновение анионных центров происходит только в присутствии электрофилов, поэтому при соблюдении необходимых условий возможно образование «живущих» полимерных анионов. Обзор по реакциям полимеризации, инициируемым переносом электрона, можно найти в работе [110]. Этот же вопрос обсуждается в гл. 31.

Электрохимическая анионная полимеризация возможна в тех случаях, когда удается избежать протонирования. Углеводороды с концевыми метиленовыми группами образуют анион-радикалы, основность которых достаточно велика и они могут отрывать протоны от ионов тетраалкиламмония. По данным циклической вольтамперометрии [58, 110] в ТГФ, содержащем $n$-$Bu_4NClO_4$, протонирование анионов 1,1-дифенилэтилена и стирола успевает протекать за время развертки потенциала. Поэтому при добавлении вышеназванной четвертичной соли происходит разрушение полимерных анионов [111]. В эфирных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов электрохимическое восстановление 1,1-дифенилэтилена приводит [113] к стабильным димерным дианионам $(Ph_2\bar{C}HCH)_2$; дальнейший рост цепи затруднен стерически. Мономеры, для которых подобные стерические затруднения не имеют места, например стирол [112, 114—116] и α-метилстирол [117, 118], образуют «живущие» полимерные анноны. α-Метилстирол полимеризуется [8] только в католите вакуумированной ячейки, содержащей ТГФ и $LiAlH_4$ или $NaAlR_4$. Молекулярная масса образующихся при этом полимеров близка к молекулярной массе, к ожидаемой в случае равномерного распределения всего мономера между генерированными анионами. Спектральными методами было показано, что число анионных центров, а следовательно, и стехиометрия полимеризации определяются количеством электричества, затраченного при электролизе.



Природа электродного процесса в реакциях катодной полимеризации ясна далеко не всегда [113]. Так, при использовании платиновых катодов восстановление иона металла $M^+$ и восстановление мономера протекают при близких потенциалах. Поэтому образование мономерных анион-радикалов может происходить как непосредственно (уравнение 6.36), так и каталитически, т. е. при реакции с металлом, образующимся в результате электрохимического восстановления (уравнение 6.37). Однако анионная полимеризация стирола [112] в гексаметилтриамидофосфате, содержащем $Me_4NBPh_4$, не допускает различных толкований, так как в этих условиях разряд катиона происходит при потенциале на 40 мВ более отрицательном, чем потенциал полуволны восстановления стирола.

$$RCH{-}CH_2 + e\ (\text{электрод}) \rightleftarrows [RCH{=}CH_2]^{-\bullet} \qquad (6.36)$$

$$\left.\begin{array}{l} \longrightarrow Na^+ + e \rightleftarrows Na \\ Na + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows Na^+\,[RCH{=}CH_2]^{-\bullet} \end{array}\right| \qquad (6.37)$$

В настоящее время известно много примеров получения гидродимеров путем катодного сочетания алкенов, содержащих электроноакцепторные группы. Подробно этот вопрос рассмотрен в гл. 20, где приведены доказательства того, что ключевой стадией процесса является нуклеофильное присоединение анион-радикала к нейтральному олефину (ср. уравнение 6.35). Образование гидродимеров происходит [119] и в случае таких углеводородов, как 9-бензилиденфлуорен, для которого возможно нуклеофильное присоединение. Еще более интересными примерами могут служить стильбен [8], дифенилацетилен и фенантрен [80]. Однако в этих работах потенциал электрода не контролировали, а результаты восстановления фенантрена были объяснены [80] нерастворимостью димера.

## 6.3. Образование дианионов и их реакции

Вернемся теперь к рассмотрению второй стадии восстановления, которая для многих ароматических углеводородов протекает при более отрицательном потенциале, чем потенциал

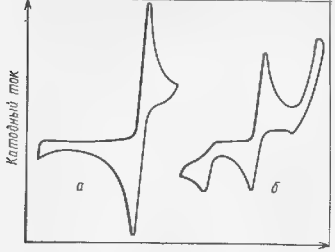



Рис. 6.3. Вольтамперные кривые восстановления 9,10-дифенилантрацена на платиновом микроэлектроде в ДМФА, содержащем $n$-$Bu_4NClO_4$ (непрерывная линейная развертка потенциала, 4,7 В/с [125])

*а* — образование анион радикала развертка потенциала от —0,23 до —2,81 В (отн. нас КЭ), *б* — образование дианиона развертка потенциала от 0,69 до —2,72 В (отн нас КЭ)

образования анион-раднкала. В присутствии суспензии оксида алюминия, являющегося акцептором электрофильных частиц, восстановление некоторых полициклических ароматических углеводородов в обычных апротонных растворителях происходит в две последовательные одноэлектронные стадии, имеющие обратимый характер при временах развертки потенциала в циклической вольтамперометрии [120]. Утвержденне, что анион-радикалы цнклооктатетраена [77] и бензоциклооктатетраенов [121] не способны к дальнейшему электровосстановлению, было подвергнуто сомнению [44]. В отсутствне оксида алюминия даже при использовании тщательно очищенного растворителя форма вольтамперных кривых свидетельствует о том, что вторая стадия восстановлення протекает с участнем одного электрона [7, 45, 48, 56, 122, 123], однако анодный ток, отвечающий процессу окисления дианиона, невелик или вообще отсутствует [45, 122, 125]. В то же время при более положительных потенциалах появляется новый анодный пик [58, 111, 120, 124, 125]. В качестве примера на рис. 6.3 приведены вольтамперные кривые 9,10-дифенилантрацена. Дианионы подвергаются быстрой последующей химической реакции, которой, как считают, является протонирование. Количество электричества, расходуемое при препаративном восстановлении 9,10-дифенилантрацена в формально апротонных условиях прн достаточно отрицательном потенциале, составляет $2F$/моль; в этих условиях образуется 9,10-дигидропроизводное [45].

Протоннрование дианиона полициклического ароматического углеводорода приводит к карбанионy $\bar{R}H$ (уравнение 6 38), в котором один из атомов исключен из сопряжения. Последующее протонирование дает дигидросоединение $RH_2$. Такой процесс *EEC* (уравнение 6.39), в котором химическая реакция следует за двумя стадиями переноса электрона, можно сравнить с восстановлением по механизму *ECE* (уравнение 6.40), протекающим в более кислой среде и при менее отрицательных потенциалах (см. разд. 6.2.1). Следует отметить, что л-карбаннон $\bar{R}H$ является общим продуктом для обеих реакционных схем,



при условии, что протонирование дианиона протекает по тому же положению, что и протонирование аннон-радикала.

$$R^{2-} + \text{Донор протонов} \longrightarrow \bar{R}H \qquad (6.38)$$

$$R \longrightarrow R^{\cdot-} \longrightarrow R^{2-} \longrightarrow \bar{R}H \longrightarrow RH_2 \quad (EEC) \qquad (6.39)$$

$$R \longrightarrow R^{\cdot-} \longrightarrow \dot{R}H \longrightarrow \bar{R}H \longrightarrow RH_2 \quad (ECE) \qquad (6.40)$$

Новые анодные пикн, подобные показанным на рис. 6.3, появляются после образования дианионов полициклических ароматических углеводородов в некоторых системах растворитель — электролнт [58, 111, 120, 124, 125]. Однако эти пики исчезают при добавлении донора протонов и при уменьшении скорости развертки потенциала. Таким образом, следует полагать, что они соответствуют окислению короткоживущих промежуточных карбанионов, а образование последних по механизму *EEC* позволяет достаточно уверенно приписать структуру л-карбанионa $\bar{R}H$. Окисление л-карбанионa, по-видимому, сопровождается отщеплением протона [125], и, следовательно, появление нового пика свидетельствует, по крайней мере при низких скоростях развертки потенциала, об образовании нейтральной молекулы углеводорода (уравнение 6.41), а не радикалов $\cdot$RH. Заключение о термодинамической нестабильности подобных радикалов, образующихся из тетрацена и антрацена, было сделано на основании диаграммы pH — потенциал [56].

$$\bar{R}H - 2e \xrightarrow{B} R + BH^{+} \qquad (6.41)$$

При высоких скоростях развертки потенциала с реакцией отщепления протона начинает конкурнровать гетерогенный процесс восстановления радикала $\cdot$RH, и на циклической вольтамперограмме появляется обратный пик. Экспериментально определенные потенциалы восстановления раднкала $\cdot$RH находятся в хорошем соответствии с потенциалами, предсказанными на основании корреляции между $E_{1/2}$ и энергией орбитали, рассчитанной методом МОХ, если предполагать, что протонирование дианиона происходит по положеинию, для которого расчет методом МОХ дает наибольшую плотность заряда. Восстановление радикалов $\cdot$RH, образующихся из альтернантных углеводородов, всегда протекает с участием несвязывающей молекулярной орбитали, а экспериментальные значения потенциала, при котором происходит нх восстановление, близки к —1,1 В (отн. нас. КЭ). На основании этих измерений можно определять сродство радикалов $\cdot$RH к электрону в газовой фазе. Сравнение указанных величин с энергиями молекулярных орбиталей, рассчитанных методом ССП МО, позволяет предположить, что восстановление пирена и перилена не завершается образованием дигидропронзводного $RH_2$ [5].

Таким образом, установление факта образования π-карбанионов дало возможность сделать два заключения относительно механизма *ECE*, рассмотренного в разд. 6.2.1. Во-первых, как постулировалось в предложенном Хойтинком механизме, радикалы •RH действительно восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах, чем углеводороды. Во-вторых, карбанионы не удается обнаружить вольтамперометрией с быстрой разверткой потенциала в присутствии доноров протонов [124] или спектральными методами при гомогенном протонировании $R^{-\bullet}$, генерированных электрохимически [75]. Таким образом, π-карбанионы, по-видимому, протонируются быстрее, чем соответствующие анион-радикалы.

В настоящее время нет серьезных оснований, позволяющих утверждать, что электрохимически генерированные дианионы протонируются по положениям, для которых расчет методом МОХ дает максимальную плотность заряда. Сведения о препаративном восстановлении незамещенных полициклических углеводородов при потенциалах, соответствующих образованию дианионов, отсутствуют. В то же время результаты полярографического исследования в ДМФА, содержащем $n$-$Pr_4N^+$, свидетельствуют о том, что из дианиона циклооктатетраена образуется циклооктатриен-1,3,5 [67], а не 1,3,6-изомер, образование которого следовало бы ожидать исходя из распределения плотностей заряда (см. рис. 6.1).

Использование оксида алюминия [120] для удаления случайных примесей из апротонных растворителей дало возможность исследовать не только протонирование, но и другие реакции дианионов. Так, по данным вольтамперометрии [84], дианион перилена реагирует с 1,4-дихлорбензолом и диоксидом углерода, а дианион антрацена — с бутилхлоридом. Продукты этих реакций не были идентифицированы, но можно предположить, что на первой стадии происходит перенос электрона от дианиона к субстрату. Подробнее эти реакции рассмотрены в гл. 26. Дианионы, образующиеся при восстановлении дибифенилилэтилена [122], тетрафенилэтилена [58, 111] и [4,4]парациклофана [126], менее реакционноспособны, чем дианионы полициклических ароматических углеводородов [126]. Их пониженную реакционную способность объясняли соответственно ароматичностью, стерическими затруднениями и высокой делокализацией заряда. В бензольном растворе, содержащем перхлорат тетрагексиламмония, стабилизация дианионов происходит за счет образования ионных пар, а дианион 1,2-бис(антрил-9)этана обратимо присоединяет третий электрон, давая трианион-радикал [127].

Альтернативным путем образования дианионов является диспропорционирование анион-радикалов (уравнение 6.42). Механизм, включающий такое диспропорционирование, был выбран [128] для описания процесса восстановления углеводородов щелочными металлами в простых эфирах и его необходимо принимать во внимание при рассмотрении процессов электрохимического восстановления.

$$2R^{-\bullet} \rightleftarrows R^{2-} + R \qquad K_{\text{диспр}} = [R^{2-}][R]/[R^{-\bullet}]^2 \qquad (6.42)$$

При соответствующих значениях $K_{\text{диспр}}$ и констант скорости последующих реакций $R^{-\bullet}$ и $R^{2-}$ восстановление может протекать через дианион при потенциале образования анион-радикала. Константу равновесия реакции диспропорционирования можно рассчитать на основании разности обратимых потенциалов образования $R^{-\bullet}$ и $R^{2-}$. Таким путем [120] для полициклических ароматических углеводородов в апротонных растворителях, содержащих оксид алюминия, определены соответствующие значения $K_{\text{диспр}}$; они составляют $10^{-9}$—$10^{-13}$. При исследовании в ДМФА гомологического ряда стильбенов, в котором имело место нарастание стерических факторов, затрудняющих образование плоской структуры, было установлено [129], что значения $K_{\text{диспр}}$ тем больше, чем меньше отличаются друг от друга потенциалы обеих стадий восстановления. Однако в этих условиях перенос второго электрона протекал необратимо и, следовательно, значения $K_{\text{диспр}}$, определенные в данной работе, завышены. Для тетрафенилэтилена разница в потенциалах обратимого переноса первого и второго электронов в ДМФА [111] и ТГФ [58] невелика и соответствует $K_{\text{диспр}} \approx 10^2$. Для объяснения результатов исследования трифенилэтилена и α-метилстирола методом циклической вольтамперометрии был предложен механизм, предусматривающий диспропорционирование и последующее протонирование дианиона [111].

Значения $K_{\text{диспр}}$, определенные электрохимическими методами, зависят от природы растворителя и катиона, а также от концентрации электролита. Из большинства обычно используемых апротонных растворителей в наибольшей степени способствует диспропорционированию ТГФ, в наименьшей степени — ГМФТА [111, 120]. В ряду солей тетраалкиламмония наиболее прочные (контактные) ионные пары образует [120, 130] $Et_4N^+$; $K_{\text{диспр}}$ для этого катиона имеет максимальное значение. Заметное влияние концентрации электролита дает возможность [120] идентифицировать процессы электрохимического восстановления, лимитирующей стадией которых является диспропорционирование.

### 6.4. Восстановление карбениевых ионов

Восстановление стабильных карбениевых ионов можно рассматривать как следующий этап в изучении реакции восстановления углеводородов. Трифенилметильный катион в апротонных растворителях обратимо восстанавливается до соответствующего радикала, восстановление которого в свою очередь протекает при более отрицательных потенциалах [131, 132]. В водных растворах серной кислоты низкой концентрации восстановление протекает в две одноэлектронные стадии, а при высокой

концентрации кислоты — в одну обратимую двухэлектронную стадию [133]. Восстановление аналогичных ди- и трикарбениевых ионов протекает ступенчато [131].

Радикалы, образующиеся в результате одноэлектронного восстановления хюккелевских ароматических карбенневых ионов — ионов тропилия [134] и трифенилциклопропенилия [135] — быстро димеризуются. Ион гептафенилтропилия дает более стабильный радикал, который вступает в медленную реакцию сочетания, возможно с участием фенильной группы [136]. При потенциалах, отвечающих присоединению второго электрона к трифенилпропенил-катиону, происходит быстрое образование димера путем переноса заряда и сочетания катиона и аниона [137]. Эта реакция протекает даже в растворителях, содержащих гидроксильные группы [138]. Трифенилпропенил-катион удается подвергнуть протонированию только в том случае, когда в качестве протонодонорного фонового электролита используют перхлорат гуанидиния. Потенциалы восстановления, определенные для циклопропильной [139] и циклопентадиенильной [140] систем, были использованы при построении сложных термодинамических циклов, предназначенных для определения кислотности и основности слабых карбоновых кислот и оснований.

**Библиографический список**


1. Стрейтвизер Э. *Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков.* Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 435 с.
2. Хойтинк Г. *Электрохимия металлов в неводных растворах.* Пер. с англ. М.: Мир, 1974. С. 412
3. Перрин Ч. Л.//Новые проблемы физической органической химии. Пер с англ. М.: Мир, 1969. С. 95 206.
4. M. E. Peover, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed), Vol 2, Dekker, New York, 1967, Chap. 1.
5. M. E Peover, in *Reactions of Molecules at Electrodes* (N S Hush, ed), Wiley, New York, 1971.
6. G. J Hoytink, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *73*, 895 (1954)
7. G. J Hoytink, J. van Schooten, E. de Boer, and W. I. Aalbersberg, Recl. Trav. Chem. Pays-Bas, *73*, 355 (1954)
8. S. Wawzonek, R. Berkey, E W. Blaha, and M E. Runner, J Electrochem. Soc., *102*, 235 (1955).
9. T. Saji, N. F Pasch, S E. Webber, and A. J. Bard, J. Phys Chem., *82*, 1101 (1978).
10. D E G. Austen, D. E J. Ingram, P. H Given, and M E. Peover, Nature, *182*, 1784 (1958)
11. W. Hückel and H Bretschneider, Justus Liebigs Ann. Chem., *540*, 157 (1939).
12. D. Lipkin, D. E. Paul, J Townsend, and S. I. Weissman, Science, *117*, 534 (1953). S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul, and G. E Pake, J. Chem Phys., *21*, 2227 (1953)
13. N. D. Scott, J. F. Walker, and V. L. Hansley, J. Am. Chem Soc., *58* 2442 (1936)
14. D. E Paul, D. Lipkin, and S. I Weissman, ibid., *78*, 116 (1956); J. Chanduri, J Jagur Grodzinski, and M Szwarc. J Phys. Chem., *71*, 3063 (1967)
15. E. R. Zabolotny and J. F. Garst, J. Am. Chem Soc., *86*, 1645 (1964)
16. Шатенштейн А. И., Петров Э. С.//Усп. хим. Т. 36, 1967 С. 269
17. A Maccoll, Nature, *163*, 178 (1949).
G J Hoytink and J van Schooten, Recl. Trav. Chim Pays-Bas, *71*, 1089 (1952); *72*, 903 (1953)
18. G. J Hoytink, ibid., *74*, 1525 (1955).
19. I Bergman, Trans. Faraday Soc., *50*, 829 (1954)
20. R Pointeau, Ann Chim., *7*, 669 (1962)
P. H. Given, J. Chem. Soc., 2684 (1958).
21. R. M Hedges and F. A Matson, J. Chem. Phys., *28*, 950 (1958)
22. M E Peover, Electrochim. Acta, *13*, 1983 (1968).
23. H B Mark, Rec. Chem Prog., *29*, 217 (1968)
24. R Dietz, M. E Peover, and R Wilson, J Chem Soc B, 3535 (1968).
25. A. Streitwieser and I. Schwager, J Phys. Chem., *66*, 2316 (1962)
26. R D. Rieke, W. E. Rich, and T H Ridgway, J. Am Chem. Soc., *93*, 1962 (1971).
27. L. O. Wheeler, K. S V. Santhanam, and A. J. Bard, J. Phys. Chem., *71*, 223 (1967); A. J. Bard, K. S. V Santhanam, J. T Malloy, J. Phelps, and L. O. Wheeler, Discuss. Faraday Soc., No. 45, 167 (1968).
28. R Dietz and M E. Peover, ibid., No 45, 154 (1968).
29. W. H. Laarhoven and G J M. Brus, J. Chem. Soc. B, 1433 (1971)
30. V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96*, 5656 (1974); *98*, 98 (1976).
31. V. D. Parker and O. Hammerich, Acta. Chem Scand., *B31*, 883 (1977).
32. D. H. Geske and A. Maki, J. Am. Chem. Soc., *82*, 2671 (1960).
33. R Pointeau and J. Favede, 5th Int. Symp Free Radicals, Uppsala, 1961.
34. R. E. Sioda, D O Cowan, and W. S. Koski, J Am. Chem Soc., *89*, 230 (1967).
35. A. E. J. Forno, Chem. Ind. (London), 1728 (1968)
36. R. D. Allendoerfer, L. L. Miller, M. E. Larscheid, and R Chang, J. Org Chem., *40*, 97 (1975).
37. R. D. Allendoerfer, J. Am. Chem Soc., *97*, 218 (1975).
38. B. S Jensen, R. Lines, P. Pagsberg, and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B31*, 707 (1977)
39. A. E. J. Forno, M. E. Peover, and R. Wilson, Trans. Faraday Soc., *66*, 1322 (1970).
40. H. Kojima and A. J. Bard, J Am. Chem. Soc., *97*, 6317 (1975)
41. R. D. Allendoerfer and P. H. Rieger, ibid., *87*, 2336 (1965).
B. J. Huebert and D E. Smith, J. Electroanal. Chem., *31*, 333 (1971)
42. H. Kojima, A. J. Bard, H. N. C. Wong, and F Sondheimer, J Am. Chem Soc., *98*, 5560 (1976)
43. A. J. Fry, C. S. Hutchins, and L. L. Chung, ibid., *97*, 591 (1975).
44. B S Jensen, A. Ronlan, and V. D Parker, Acta Chem. Scand., *B29*, 394 (1975).
45. K. S V Santhanam and A. J. Bard, J. Am. Chem Soc., *88*, 2669 (1964).
46. R. Pointeau, J Favede, and P. Dalhaes, J Chim Phys., *68*, 2676 (1964)
47. G J. Hoytink, J. van Schooten, F. de Boer, and W I. Aalbersberg, Recl Trav Chim Pays-Bas, *73*, 355 (1964)
48. A C Aten and G. J. Hoytink, Z. Phys Chem. (Frankfurt), *21*, 192 (1959)
49. G J Hoytink, Recl Trav Chim Pays-Bas, *73*, 895 (1954)
50. G J. Hoytink, ibid., *76*, 885 (1957).
51. C. Amatore and J. M Saveant, J. Electroanal. Chem., *86*, 227 (1978).
52. M Fujihara, H Suzuki, and S. Hayano, ibid., *33*, 393 (1971).
53. I Bergman, Trans. Faraday Soc., *52*, 690 (1956).
54. P. H Given and M E Peover, Coll. Czech. Chem Commun., *25*, 3195 (1960).
55. P H. Given and M. E. Peover, J. Chem. Soc., 385 (1960); *Advances in Polarography*, Pergamon. Oxford, 1961, p 48
56. J Perichon and R. Buvet, Bull Soc. Chim. Fr., 3255, (1965); 3697 (1967); 1282 (1968).
57. V. G Mairanovsku, I. E Valaslek, and G I. Samokhvalov, Sov. Electrochem., *3*, 538 (1967)
58. B I. Funt and D. Gray, Electrochem. Soc Meet, New York, May 1969, J Electrochem Soc., *117*, 1020 (1970).

(1953)
60 J. Janata, J. Gendell, R. G. Lawton, and H. B. Mark, J. Am. Chem. Soc., *90*, 5226 (1968)
61. W. M. Moore and D. G. Peters, ibid., *97*, 139 (1975)
62. P. H. Given and M. E. Peover, J. Chem. Soc., 385 (1960).
63. S. Wawzonek and H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., *64*, 2365 (1942).
64. G. J. Hoytink and J. van Schooten, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *71*, 1089 (1952)
65. S. Valcher and A. M. Ghe, J. Electroanal. Chem., *55*, 407 (1974)
66. I. Bergman, *Polarography 1964*, Macmillan, London, 1966, p. 925
67. R. D. Allendoerfer and P. H. Rieger, J. Am. Chem. Soc., *87*, 2336 (1965)
68. R. B. Bates, R. H. Cartningham, and C. E. Staples, ibid., *85*, 3030 (1963)
69. M. J. S. Dewar, Disc. Faraday Soc., *2*, 261 (1947); Adv. Chem. Phys., *8*, 102 (1965); *Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 291.
70. A. Streitwieser and S. Suzuki, Tetrahedron, *16*, 153 (1961).
71. G. J. Hoytink, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *76*, 775 (1961)
72. M. A. Devanthan, Trans. Faraday Soc., *50*, 573 (1954).
73. D. C. Grahame, Z. Elektrochem., *59*, 740 (1955).
74. A. J. Fry and A. Schuettenberg, J. Org. Chem., *39*, 2452 (1974)
75. S. Hayano and M. Fujihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., *44*, 1496, 2046 (1971)
76. A. Misono, T. Osa, and T. Yamagishi, ibid., *41*, 2921 (1968)
77. D. R. Thielen and L. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., *94*, 2521 (1972).
78. J. R. Jezorek, A. Lagu, T. M. Siegel, and H. B. Mark, J. Org. Chem., *38*, 788 (1973)
A. Lagu, H. B. Mark, and J. R. Jezorek, ibid., *42*, 1063 (1977).
79. R. Dietz, M. E. Peover, and P. Rothbaum, Chem.-Ing.-Tech., *42*, 185 (1970).
80. S. Wawzonek and D. Wearring, J. Am. Chem. Soc., *81*, 2067 (1959).
81. M. Smith, in *Reduction* (R. L. Augustine, ed.), Dekker, New York, 1968, p. 95
82. R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Dekker, New York, 1968.
83. J. Simonet, M. Michel, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B29*, 489 (1975).
84. H. Lund and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *65*, 205 (1975).
85. E. Hobolth and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 395 (1975).
86. E. E. van Tamelen, R. B. Fechter, and S. W. Schneller, J. Am. Chem. Soc., *91*, 7196 (1969).
87. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., *43*, 2654 (1965); Electrochim. Acta, *13*, 1217 (1968).
88. D. M. Hercules, Acc. Chem. Res., *2*, 301 (1969).
89. A. Zwieg, in *Advances in Photochemistry* (W. A. Noyes, G. S. Hammond, and J. N. Pitts, eds.), Vol. 6, Interscience, New York, (1968), p. 425.
90. D. M. Hercules, in *Physical Methods in Organic Chemistry* (B. Rossiter, ed.), Wiley, New York, 1970.
91. G. J. Hoytink, Discuss. Faraday Soc., No. 45, 14 (1968).
92. E. A. Chandross, J. W. Longworth, and R. E. Visco, J. Am. Chem. Soc., *87*, 3259 (1965)
93. H. Tachikawa and A. J. Bard, Chem. Phys. Lett., *26*, 568 (1974).
94. A. Weller and K. Zachariasse, ibid., *10*, 590 (1971)
95. S. M. Park and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *97*, 2978 (1975); S. M. Park, M. T. Paffett, and G. H. Daub, ibid., *99*, 5393 (1977).
96. T. M. Siegel and H. B. Mark, ibid., *93*, 6281 (1971); *94*, 9020 (1972).
97. D. L. Akins and R. L. Birke, Chem. Phys. Lett., *29*, 428 (1974), T. D. Santa-Cruz, D. L. Akins, and R. L. Birke, J. Am. Chem. Soc., *98*, 1677 (1976).
98. L. R. Faulkener and A. J. Bard, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Vol. 10, Dekker, New York, 1977, Chap. 1.
99. J. W. Loveland, U. S. Pat. 3,032,489 (1962); Chem. Abstr., *57*, 4470 (1962); W. C. Niekam, U. S. Pat. 3,344,045 (1967); Chem. Abstr., *68*, 8809 (1968)



100 W. C. Niekam, U. S. Pat. 3,344,046 (1967); Chem. Abstr., *68*, 8809 (1967).
101. D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, and J. L. Chruma, Tetrahedron Lett., 4809 (1972).
102. A. J. L. Beckwith and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B, 400 (1969)
103. J. W. Loveland, U. S. Pat. 3,214,356 (1965); Chem. Abstr., *64*, 671d (1966)
104. R. Engels and H. J. Schäfer, Angew. Chem. Int. Ed., *17*, 460 (1978)
105. H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 424 (1977).
106. B. J. Woodhall and G. R. Davies, Meeting of Society for Electrochem. Soc. Meet., Chester, England, Apr. 1969.
107. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, and A. Thal, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *47*, 473 (1914).
108. K. Ziegler and K. Bähr, ibid., *61*, 253 (1928).
109. M. Szwarc, M. Levy, and R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., *78*, 2656 (1956).
110. M. Szwarc, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *67*, 763 (1963). *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley, New York, 1968; in *Progress in Physical Organic Chemistry* (A. Streitwieser and R. W. Taft, eds.), Vol. 6, Interscience, New York, 1968, p. 323
111. T. Troll and M. M. Baizer, Electrochim. Acta, *19*, 951 (1974)
112. J. D. Anderson, J. Polym. Sci., Part A 1, *6*, 3135 (1968).
113. L. D. McKeever and R. Waack, J. Organomet. Chem., *17*, 142 (1969)
114. B. L. Funt and S. W. Laurent, Can. J. Chem., *42*, 2728 (1964).
115. B. L. Funt and S. N. Bhadani, ibid., *42*, 2733 (1964)
116. B. L. Funt, D. Richardson, and S. N. Bhadani, ibid., *44*, 711 (1966)
117. N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polym. Sci., Part B, *3*, 57 (1965).
118. B. L. Funt, S. N. Bhadani, and D. Richardson, ibid., Part A, *4*, 2871 (1966).
119. M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1348 (1965).
120. B. S. Jensen and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5211 (1975).
121. L. B. Anderson and L. A. Paquette, ibid., *94*, 4915 (1972).
122. A. C. Aten, C. Büthker, and G. J. Hoytink, Trans. Faraday Soc., *55*, 324 (1959).
123. T. J. Katz, W. Reinmuth, and D. E. Smith, J. Am. Chem. Soc., *84*, 802 (1962).
124. R. Dietz and M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., *62*, 3535 (1966)
125. R. Dietz and B. E. Larcombe, J. Chem. Soc. B, 1369 (1970).
126. K. Ankner, B. Lamm, B. Thulin, and O. Wennerström, Acta Chem. Scand., *B32*, 155 (1978).
127. R. Lines and V. D. Parker, ibid., *B31*, 369 (1977)
128. M. Szwarc, Acc. Chem. Res., *5*, 169 (1972)
129. M. E. Peover, неопубликованные данные.
130. L. A. Avaca and A. Bewick, J. Electroanal. Chem., *41*, 405 (1973).
131. H. Volz and W. Loisch, Tetrahedron Lett., 2275 (1969); G. Kothe, W. Summermann, H. Baumgärter, and H. Zimmermann, ibid., 2185 (1969)
132. P. H. Plesch, A. Stasko, and D. Robson, J. Chem. Soc. B, 1634 (1971)
133. P. H. Plesch and I. Sestakova, ibid., 87 (1970)
134. S. I. Zhdanov, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 235 (1958); P. H. Plesch and A. Stasko, J. Chem. Soc. B, 2052 (1971).
135. R. Breslow, W. Bahary, and W. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., *83*, 1763 (1961).
136. J. M. Leal, T. Teherani, and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., *91*, 275 (1978)
137. R. W. Johnson, T. Widlanski, and R. Breslow, Tetrahedron Lett., 4685 (1976)
138. R. Breslow and R. F. Drury, J. Am. Chem. Soc., *96*, 4702 (1974)
139. R. Breslow and W. Chu, ibid., *95*, 411 (1973), M. R. Wasielewski and R. Breslow, ibid., *98*, 4222 (1976)
140. R. Breslow and S. Mazur, ibid., *95*, 584 (1973).

*Л. Г. Феоктистов*

В результате электровосстановления галогензамещенных органических соединений происходит замена связи углерод — галоген либо на связь углерод — водород, либо на связь углерод - углерод, либо на связь углерод — элемент. Направление реакции определяется как строением исходных соединений, так и условиями восстановления (схема 7.1).

(7.1)

Согласно этой схеме, первая электрохимическая элементарная стадия процесса должна рассматриваться как реакция радикального типа. Перенос электрона, по-видимому, может происходить как на σ-, так и на π-орбиталь (если последняя имеется в молекуле) [1—3]. Время жизни образующихся при этом анион-радикалов может меняться в весьма широких пределах, которые определяются главным образом их строением, а также внешними условиями (состав раствора, температура и т. д.). Время жизни таких частиц, как $MeX^{\cdot-}$ составляет $3 \cdot 10^{-8}$ (X=Cl) и $3 \cdot 10^{-9}$ с (X=Br) [4], а время жизни электрохимически генерированных аннон-радикалов 6-хлорхиноксалина и 2-хлор- или 2-бромфеназина составляет 5 с [5]. Электрохимическими методами получены и изучены анион-радикалы галогенитробензолов [6], фторбензонитрилов [7], галогеннитрофуранов [8], нитробензилгалогенидов [9], галогенбензофенонов [10] и галогенфлуоренонов [11]. Скорость распада анион-радикалов увеличивается при переходе от фторзамещенных к иодзамещенным, от *мета-* к *пара-* и далее к *орто*-замещенным [6]. Судьба анион-радикалов зависит также от наличия условий для образования ионных пар [12], возможности отрыва протона от растворителя [10, 13] и т. п.

Для выяснения направления реакции восстановления галогенорганических соединений на микрокатодах особенно полезен метод скрытых предельных токов ионов $H^+$ или $Ag^+$ [14—16].

В этой главе обсуждаются только случаи прямого переноса электрона с катода к молекуле органического вещества. Непрямое электровосстановление с использованием гомогенного переноса электрона с электрохимически генерированного интермедиата на галогенид рассматривается в гл. 26; см. также [17, 18].

## 7.1. Образование углеводородов или менее галогенированных соединений

Этот путь является наиболее обычным для моногалоген- и *гем*-полигалогензамещенных соединений (уравнения 7.2, 7.3). Как на ртутном катоде [19], так и на катоде из стеклоуглерода [20] последовательные волны восстановления тетрахлорида углерода практически совпадают с волнами соответствующих менее хлорнрованных метанов; при этом в водном растворе на ртути полярографически неактивен уже дихлорметан, в ацетонитриле на стеклоуглероде процесс останавливается на стадии образования метилхлорида, а в диметилформамиде на стеклоуглероде дехлорируется и он. Однако иногда несколько атомов галогенов восстанавливается одновременно. Так, трифторацетофенон восстанавливается сразу до фторацетофенона [21]. В случае полихлорбензолов атомы хлора отщепляются поочередно, тогда как при восстановлении полихлорбифенилов отщепляются сразу несколько атомов хлора, даже если эти атомы находятся в одном кольце [22, 23].

$$RX + 2e + H^+ \longrightarrow RH \qquad (7.2)$$

$$RCX_3 + 2e + H^+ \longrightarrow RCHX_2 \qquad (7.3)$$

При наличии в молекуле других электроноакцепторных групп процессы с их участием могут конкурировать с процессом отщепления галогена. Так, в отличие от других галогензамещенных кислот при восстановлении трифторуксусной кислоты не отщепляются ионы фтора; на платинированной платине гладко идет восстановление карбоксигруппы с образованием 1,1,1-трифторэтана [24]. Однако при восстановлении эфиров перфторкислот на ртутном катоде в диметилформамиде возможно частичное дефторирование [25]. Электровосстановление 2-хлорбензойной кислоты приводит к смеси бензальдегида, 2-хлорбензальдегида, бензилового и 2-хлорбензилового спиртов и хлорбензола [26]. Тринитрохлорметан может отщеплять как хлорид-, так и нитрат-ион (соотношение продуктов зависит от потенциала), в то время как бромтринитрометан отщепляет только бромид-ион, а тринитрофторметан — только нитрат-ион [27].

*Таблица 71. Электровосстановление галогенсодержащих органических соединений до углеводородов или менее галогенированных соединений*

| Исходное соединение | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Метилиодид | Hg | 75 %-й диоксан, $Et_4NBr$ | — | [19] |
| Этилбромид | Hg | 75 %-й диоксан, $Et_4NBr$ | — | [19] |
| 2-Метил-2-фенилпропилхлорид | Hg | 85 %-й ДМФА, $Bu_4NOTs$ | 75 [а] (28) | [28] |
| Бензилбромид | Hg (—2,1, $Ag/AgClO_4$) | MeCN, $Et_4NBr$ | (100) | [39] |
| Бензилхлорид | Hg (—1,3) | 60 %-й EtOH, ацетатный буфер | (82) | [39] |
| Дифенилметилбромид | Hg (—1,4) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | 38 | [40] |
| Дифенилметилхлорид | Hg (—2,13) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | 46 | [40] |
| Бромтринитрометан | Pt (0,05) | 70 %-й MeOH, $H_2SO_4$ | 96 | [27] |
| Тринитрохлорметан | Pt (—0,05) | 70 %-й MeOH, $H_2SO_4$ | 22 [б] | [27] |
| Фторацетофенон | Hg | 9,5 %-й EtOH, LiOH | — [в] | [41] |
| 1-Бром-1-метил-2,2-дифенилциклопропан | Hg | MeCN, $Et_4NBr$ | 93 [г] | [31] |
| | Hg | 95 %-й EtOH, $Et_4NBr$ | 73—80 [д] | [30] |
| 1-Бром 2,2-дифенилциклопропанкарбоновая кислота | Hg | 95 % й EtOH,$Bu_4NBr$, AcOH | 90—96 [ж] | [30] |
| | Hg | 95 %-й EtOH, $Bu_4NBr$, NaOH | 85 [з] | [30] |
| 1-Бромадамантан | Hg | MeOH, $Me_4NCl$ | 77 | [42] |
| 3-Иодгексен-3 | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 89—92 [и] | [43] |
| Бромтрифенилэтилен | Hg (-1,8) | ДМФА, $Bu_4NI$ | 93 | [44] |
| 6 Бром-1-фенилгексин-1 | Hg (-2,45) | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | 58 | [45] |
| 1-Фенил 6-хлоргексин-1 | Hg (—2,60) | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | 15 | [45] |
| 1-Бромдецин 5 | Hg (—2,70) | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | 59 | [46] |
| о Иодтолуол | Hg | $MeO(CH_2)_2OMe$ или MeCN, $LiClO_4$ | Высокий | [46] |
| Бромбензол | Pt | Пиридин, NaI | 38 | [47] |
| 1 Бром-4-иодбензол | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 94—98 | [49] |
| 1-Бром 4-хлорэтилбензол | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 99 | [49] |
| 3-Бромфенилметилкетон | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 94 | [49] |
| 4-Бромфенилпропилкетон | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 96 | [49] |
| 2-Иодбензойная кислота | Hg | 66 %-й EtOH, $Et_4NBr$ | (100) | [50] |



*Продолжение табл. 71*

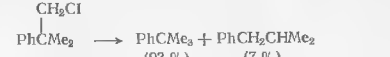
| Исходное соединение | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| *N*-Метил-*N*-(4-метоксифенил)-2-бромбензамид | Hg | ДМФА, $Pr_4NClO_4$ | 35—38 [л] | [29] |
| 5 Бром-2-метокси-3,6-дихлорбензиловый спирт | Cu | MeOH, KOH | 94 (20) | [51] |
| 4-Фторбифенил | Hg | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | — | [52] |
| 9-Броманитрацен | Hg | ДМФА, $Bu_4NBF_4$ | 73 | [53] |
| | Pt | ДМФА, $Bu_4NBF_4$ | 76 | [53] |
| 2-Бром-1,3-тиазол | Hg | $H_2O$, HCl | 96 | [54] |
| 2,4-Диамино 5-бензил-6-хлорпиримидин | Hg | $H_2O$, HCl | 73—80 | [55] |
| 6-Изопропиламино-2-хлор-4-этиламино-*сим*-триазин | Hg | 10 %-й EtOH, $H_2SO_4$ | — | [56] |
| 1,3 Дибромпропан | Pt (—1,45; отн. РДЭ) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 86 [м] | [57] |
| 1,4-Дибромбутан | Pt (—1,75; отн. РДЭ) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 74 [м] | [57] |
| | Hg (—2,20) | ДМФА, $Me_4NClO_4$ | — [м] | [58] |
| 1,5-Дибромпентан | Hg | ДМФА, LiBr | 80 | [59, 60] |
| 7,7-Дибромбицикло-[4 1.0]гептан | Hg | ДМФА или MeOH, LiCl | 80—90 [н] | [33] |
| 7,7-Дихлорбицикло [4 1 0]гептан | Hg | ДМФА или MeOH, LiCl | 80—90 [о] | [33] |
| 2,2-Дихлорнорборнан | Hg (—1,8; Hg/Cd) | ДМФА (водн.), $Et_4NBr$ | 45 [п] | [61] |
| 2 *экзо*-Бром-2-*эндо*-хлорнорборнан | Hg (—1,1; Hg/Cd) | ДМФА, $H_2O$, $Et_4NBr$ | 73 [п] | [61] |
| 4,4′-Дифторбифенил | Hg | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | — | [52] |
| 2,4-Дихлорпиримидин | Hg | AcOH, AcONa | Хороший [р] | [62] |
| Трихлоруксусная кислота | Pb | $H_2O$, HCl | 96 | [37] |
| 1,1-Ди(ацилокси)-2,2,2-трихлорэтан | Hg | MeCOOH (лед.), $AcONH_4$ | 70—85 | [63] |
| 2-Амино-4,4,4-трихлормасляная кислота | Hg (—1,3) | $H_2O$, HCl | 98 | [64] |
| Трифторметилбензол | Hg (—1,95; отн. Ag/AgI) | ДМФА, $Bu_4NI$ | 82 | [65] |

*Продолжение табл. 7.1*

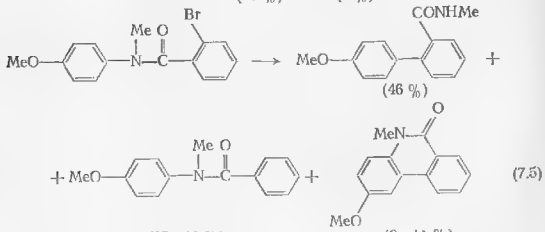
| Исходное соединение | Катод (*E*, В, отн. нас. КЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току, %) | Литература |
|---|---|---|---|---|
| α,α,α,ω Тетрахлоралканы | Hg или Cd | MeOH (90 %-й), $NH_4NO_3$ | 64—93 [с] | [38, 66, 67] |
| 1,2-Диметил-4,5,6,6-тетрахлорспиро[2.3]-гексадиен-1,4 | Hg (—2,05) | ДМФА, $H_2O$ ($D_2O$, $T_2O$) | 87 [т] | [68] |
| $C_6F_5COOH$ | Hg (—1,2) | 20 %-я $H_2SO_4$ | 75 (50) [у] | [69, 70] |
| Пентахлорпиридин | Hg | MeOH, $MeO(CH_2)_2OMe$, HCl | 80 [у] | [71] |
| Гептахлорхинолин | Hg (—0,7) | MeOH, $MeO(CH_2)_2OMe$, $H_2SO_4$, | 78 [у] | [72] |

[а] В смеси содержится ≈ 7 % изобутилбензола. [б] Основным продуктом является динитрохлорметан [в] В растворе после электролиза обнаружен фторид-ион [г] Сохранение конфигурации, оптическая чистота продукта 25 %. [д] Сохранение конфигурации, оптическая чистота продукта 21 %. [е] Сохранение конфигурации, оптическая чистота продукта 6,6 %. [ж] Обращение конфигурации; оптическая чистота продукта 26 %. [з] Сохранение конфигурации; оптическая чистота продукта 38 %. [и] *транс* Иодгексен дает смесь 94 % *транс*- и 6 % *цис*-гексенов, *цис*-иодгексен — смесь 70 % *транс*- и 30 % *цис*-гексенов. [к] В присутствии $D_2O$ образуется дейтерированный продукт (около 96 %) [л] С выходом 46 % образуется также *о*-(*п*-$MeOC_6H_4$)$C_6H_4CONHMe$ [м] Оба атома брома замещаются на атомы водорода. [н] В смеси преобладает *эндо*-монобромид. [о] В смеси преобладает *эндо* монохлорид. [п] Образуется почти исключительно *эндо* норборнилхлорид (98 %). [р] Образуется 2-хлорпиримидин. [с] На фоне Me$_4$NCl восстановление идет до α,ω дихлоридов. [т] Один из атомов хлора при C = 6 замещается на атом водорода (дейтерия или трития). [у] Отщепляется атом галогена в положении 4

Иногда в ходе восстановления происходят перегруппировки; это наблюдается, например, в случае неофилхлорида (2-метил-2-фенилпропилхлорида) [28] (уравнение 7.4) и метил-*п*-метоксифениламида 2-бромбензойной кислоты [29] (уравнение 7.5).



(7.4)



(7.5)



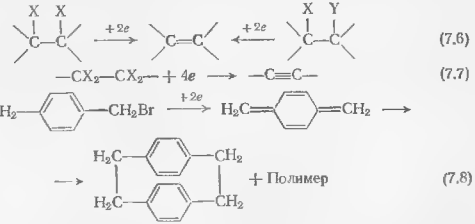
Восстановление с замещением галогена на водород может происходить как с сохранением, так и с обращением конфигурации; при этом роль таких факторов, как природа электрода, растворителя, электролита и заместителей очень существенна, но в настоящее время практически непредсказуема [30—36].

Электрохимическое восстановление с заменой атома галогена на атом водорода представляет интерес в тех случаях, когда галогенсодержащее соединение доступнее незамещенного (теломеры, дигалогенциклопропаны, бромтиазол и т. п.) или когда необходимо ввести дейтериевую или тритиевую метку в заданное положение. Дехлорирование три- и дихлоруксусных кислот, содержащихся в качестве примесей в монохлоруксусной кислоте, может быть использовано в промышленности [37, 38].

Значительное число описанных в литературе примеров восстановления галогензамещенных соединений до углеводородов или менее галогенированных соединений приведено в табл. 7.1.

### 7.2. Образование ненасыщенных и циклических соединений

Ненасыщенные соединения (табл. 7.2), как правило, образуются при восстановлении вицинальных дигалогенидов или галогенидов с другими отщепляющимися группами в β-положении (уравнения 7.6, 7.7). Примерами могут служить реакции образования этилена из дибромэтана [14, 19], 1-иод-2-хлорэтана [73] или этилениодгидрина [74]. При наличии сопряженных двойных связей в реакции этого типа могут вступать и α,ω дигалогениды [75, 76]; α,α′-дибром-*п*-ксилол дает ксилилен (уравнение 7.8) [77, 78]. В таких реакциях сопряженного отщепления способны участвовать и атомы фтора [79—81], хотя наличие других электроотрицательных групп может изменить направление реакции. Так, в сложных эфирах 3,3,3-трифтор-2-хлормеркурионропанола-1 в отличие от его простых эфиров вместе с остатком HgCl отщепляется ацильный остаток, а не атом фтора (уравнения 7.9, 7.10) [81].



(7.6)

(7.7)

(7.8)

$CF_3CH(HgCl)CH_2OMe + 2e \longrightarrow CF_2{=}CHCH_2OMe$ (7.9)

$CF_3CH(HgCl)CH_2OAc + 2e \longrightarrow CF_3CH{=}CH_2$ (7.10)

*Таблица 7.2 Восстановление галогенсодержащих органических соединений до ненасыщенных соединений*

| Исходное соединение | Катод (E, В, отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1,2-Дибромэтан | Hg | Диоксан, 75 %-й $Et_4NBr$ | 80—90 | [19, 86] |
| 1,1,2,2-Тетрабромэтан | Hg | 96 %-й EtOH, $LiClO_4$ | Высокий [а] | [87] |
| 1,1,2,2-Тетрабром-1-фторэтан | Pb | $H_2O$, HCl | 67 (28) | [88] |
| 1,2-Дибром 1,1 дифторэтан | Pb | $H_2O$, NaOH | 83 (49) | [89] |
| 1-Иод-2-хлорэтан | Hg, Pb | $H_2O$, NaOH | 90 [б] | [74] |
| 1-Бром-2,2,2-трифтор-1-хлорэтан | Pb | $H_2O$, NaOH | 79 | [73] |
| 1,1,2,2-Тетрафтор-1,2-дихлорэтан | Pb | 50 %-й PrOH, KOH (−8 °C) | 71 (22) | [89] |
| 1,1,2-Трифтор-1,2,2-трихлорэтан | Pb | 50 %-й PrOH, KOH (−8 °C) | 78—86 (53—66) | [89] |
| 2,2,2-Трихлорэтанол | Hg | 95 %-й EtOH, HCl или $Et_4NOTs$ | Высокий | [90] |
| 1,1,1,2-Тетрахлоралкан | Hg | AcOH, $AcONH_4$ | 70—85 | [63] |
| Диалкил-1,2,2,2-тетрахлорэтилфосфонат | Pb | MeOH, $H_2SO_4$ | 59—70 | [91] |
| *мезо* 2,3-Дибромбутан | Hg (−1,1) | ДМФА, $Bu_4NBF_4$ | ≈ 100 [в] | [65] |
| *рац*-2,3-Дибромбутан | Hg (−1,1) | ДМФА, $Bu_4NBF_4$ | ≈ 100 [г] | [86] |
| *мезо*-1,2-Дибром-1,2-дифенилэтан | Hg (−1,05) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | ≈ 100 [д] | [92] |
| *рац*-1,2-Дибром-1,2-дифенилэтан | Hg (−1,05) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | ≈ 100 [д] | [92] |
| | Hg | ДМФА, $Alk_4NBr$ | Высокий [е] | [17] |
| 1,2-Дибром-4-*трет*-бутилциклогексан | Hg | ДМФА, $Bu_4NBF_4$ | 94—96 | [86] |
| Трихлорвинилпентахлорбензол | Hg (−1,2) | MeOH, $MeO(CH_2)_2OMe$, $AcONH_4$ | 21 | [93] |
| 2,3-Дибромянтарная кислота | Hg | Буферные растворы | ≈ 100 [ж] | [94] |
| 2,3-Дихлормалеиновая кислота | Hg | Буферные растворы | Низкий | [32] |



*Продолжение табл. 7.2*

| Исходное соединение | Катод (E, В, отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1-Бром-4-хлорбицикло[2.2.0]гексан | Hg | ДМФА, $Et_4NBF_4$ (−20 °C) | ≈ 100 [з] | [95] |
| | Pt | ДМФА, $Et_4NBr$ (−20 °C) | ≈ 100 | [96] |
| 1,2-Бис(дифенилметилен)3,4-дихлорциклобутан | Hg (−1,4; отн. Ag/AgCl) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | 50 | [97] |
| 1-Алкокси-3,3,3-трифтор-2-хлормеркуриопропан | Hg (−1,5) | EtOH (80 %-й), KCl | Высокий | [81] |

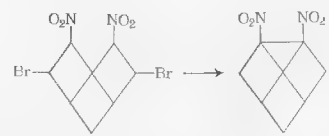
[а] Содержание *цис*-дибромэтилена в смеси уменьшается от 100 до 85 % по мере увеличения плотности тока. [б] Образуется около 6 % этилхлорида. [в] Образуется *транс*-бутен 2. [г] Образуется *цис*-бутен 2. [д] Образуется *транс*-стильбен. [е] Образуется смесь *транс*- и *цис*-стильбенов, их соотношение зависит от размера катиона и концентрации соли. [ж] Как *мезо*-, так и рацемические кислоты дают фумаровую кислоту, из рацемической кислоты только при 0,4 < pH < 6,9 с выходом 70 ± 3 % образуется малеиновая кислота. [з] $\Delta^{1,4}$-Бицикло[2.2.0]гексен зафиксирован в виде аддукта с циклопентадиеном.

Из 1,1,2,2-тетрагалогенидов сначала образуются ненасыщенные 1,2-дигалогениды, а при более отрицательных потенциалах — ацетилены. В диэфирах дихлорфумаровой и дихлормалеиновой кислот в отличие от диэфиров соответствующих дибромкислот происходит не образование тройной связи, а замена одного из атомов хлора на атом водорода [15, 82].

Протеканию реакций сопряженного отщепления галогенов могут препятствовать энергетические (слишком прочная связь) или стереохимические (возникновение напряжения в системе, взаимное расположение заместителей) факторы.

Реакция циклизации (уравнение 7.11) (табл. 7.3) довольно характерна для насыщенных 1,3- и 1,4-дигалогенидов [59, 83, 84], хотя 1,5-дибромпентан уже не циклизуется. 1,3-Дигалогенциклобутаны довольно легко превращаются в бициклобутан [59]. Внутримолекулярная циклизация происходит и при восстановлении дигалогензамещенных би- и трициклических соединений (уравнение 7.12) и других каркасных структур [85].

$$XCH_2(CH_2)_nCH_2Y \xrightarrow{+2e} H_2C\text{—}CH_2(CH_2)_n + X^- + Y^- \qquad (7.11)$$




(7.12)

*Таблица 73. Восстановление галогенсодержащих органических соединений до циклических соединений*

| Исходное соединение | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу, % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1,3-Дибромпропан | Hg | ДМФА, LiBr | Высокий | [59, 60] |
| | Pt (—2,66) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 91 | [57] |
| | Pt (—1,45) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 14 [а] | [57] |
| 1,4-Дибромбутан | Hg | ДМФА, LiBr | 25 | [59, 60] |
| | Pt (—2,30) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 90 | [57] |
| | Pt (—1,75) | ДМФА, $Et_4NBr$ | 26 [а] | [57] |
| 1-Бром-3-хлорпропан | Hg (—2,4) | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | Высокий | [98] |
| 2,4-Дибромпентан | Hg | ДМСО, $Et_4NBr$ | 83 86 [б] | [99] |
| 1,3-Дибромпропанол 2 | Hg ( 2,1) | MeCN, $Et_4NOTs$ | 60 | [83] |
| 2,4-Дибромпентанон-3 | Hg | MeOH, $Et_4NBr$ (0 °C) | ≈ 100 [в] | [100] |
| 1,1-Бис(бромметил)-циклопропан | Hg | ДМФА, $LiClO_4$ | ≈ 100 | [84, 101, 102] |
| 1,3-Дибром-2,2-бис-(бромметил)пропан | Hg | ДМФА, $LiClO_4$ | ≈ 100 | [84, 101—103] |
| 1,4-Дибромбицикло-[2.2.2]октан | Pt | ДМФА, $Et_4NBr$ (—25 °C) | 12 [г] | [104] |
| 1,3-Дибром-1,3-диметилциклобутан | Hg | ДМФА, LiBr | 55—94 | [59] |
| 1-Хлор-3-бромциклобутан | Hg | ДМФА, LiBr | 60 | [59] |
| 3,7-Дибром-3,7-динитробицикло[3.3.1]-нонан | Pb, графит (—0,6) | $Me_2CO$ (води.), $LiClO_4$ | 75—80 | [85] |
| 2,6-Дибромборнан | Hg | ДМФА, $Me_4NBr$ | 60 | [105] |
| | Hg | 90 %-й EtOH, $Pr_4NClO_4$ | 53 | [105] |
| 2,2-Дихлорнорборнан | Hg | ДМФА, $Et_4NBr$ | 60 [д] | [61] |
| 1-Фенил-6-хлоргексин-1 | Hg | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | ≈ 80 [е] | [106] |
| 1-Фенил-5-(2-хлорфенил)пиразол | Hg | ДМФА, $Pr_4NClO_4$ | 59 [ж] | [107] |

[а] Основной продукт — линейный углеводород. [б] В случае *мезо*- и *рац*-дибромпентанов соотношение *цис*- и *транс*-диметилциклобутанов равно 1,0 : 0,9 ± 1,0 1,1. [в] Образуется 2,4-дибром-2,4-диметил-3-метоксипентанол-3. [г] Выделен продукт присоединения хлора по центральной С—С-связи. [д] Нортрициклан образуется только в отсутствие доноров протона. [е] При концентрации фенилхлоргексина равной 2,5 $10^{-4}$ моль/л выход бензилиденциклопентана составляет 81 %, при концентрации 2 $10^{-3}$ моль/л реакционная смесь содержит 30 % бензилиденциклопентана 8 % *транс*-1-фенил-2-циклобутилэтилена и 4 % 1-фенилциклогексена. [ж] Образуется пиразоло[1,5-*f*]фенантридин



*Таблица 74. Восстановительная димеризация галогенсодержащих органических соединений*

| Исходное соединение | Катод: *E*, В отн. нас. КЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Этилиодид | Cu | $H_2O$, NaOH | 50 (14) | [74] |
| | Pb | $H_2O$, NaOH | 28 (13) | [74] |
| | Графит | ДМФА (без электролита) | (40) [а] | [122] |
| | Sn | ДМФА, $NaClO_4$ | (40) | [123] |
| Бутилиодид | Sn | ДМФА, $NaClO_4$ | (44) | [123] |
| Дифенилметилбромид | Hg (—0,6) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | 89 | [40] |
| Подпентафторбензол | Cu (—1,15) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | ≈ 100 | [124] |
| 3-Хлорпропионитрил | Pb | $Alk_4NX$ | — | [125, 126] |
| 3-Хлорпропен-1 | Hg (—1,8) | ДМФА (ГМФТА MeCN), $Alk_4NX$ | Высокий | [109] |
| 2-Бром-2-нитропропан | Hg (—0,29) | ДМФА, $Bu_4NI$ | 80 | [111] |
| 2-Нитро-2-хлорпропан | Hg (—0,91) | ДМФА, $Bu_4NI$ | 75 | [111] |
| 4-Нитробензилбромид | Hg (—0,5. Ag/AgCl) | MeOH, LiBr | 74 | [127] |
| | Pt (—1,02) | MeCN, $Et_4NClO_4$ | 98 | [128, 129] |
| 4-Нитробензилхлорид | Pt (1,02) | MeCN, $Et_4NClO_4$ | 96 | [128, 129] |
| 2-Нитробензилхлорид | Pt (—1,04) | То же | 92 | [128, 129] |
| Дииодметан | Hg | EtOH (води.), KOH | (27) | [130] |
| Дифтордихлорметан | Hg/Cu | EtOH (ТГФ, MeCN), $LiClO_4$ ($Me_4NOOCCF_3$) ( 70 °C) | 25 [б] | [131] |
| | Графит или Ni | LiCl + KCl (≈ 500 °C) | [в] | [132] |
| 1,1,1-Трихлор-2,2-ди(этоксифенил)этан | Pb | 96 %-й EtOH, HCl | 35 [г] | [133] |

[а] Смесь ДМФА и EtI (1 : 1, по массе) после непродолжительного стояния становилась электропроводной. [б] При восстановлении амальгамой натрия в ДМФА выход $CF_2$ $CF_2$ достигает 98 % [134]. [в] Выход близок к теоретическому при малых степенях превращения, по мере увеличения степени превращения все большую роль играют процессы, приводящие к выделению углерода. [г] Образуется соответствующий бутин.

Электрохимическое дегалогенирование является хорошей альтернативой дегалогенированию с помощью растворяющихся металлов и других восстановителей при получении ненасыщенных соединений из более доступных насыщенных [например, фторолефинов из хладонов (полигалогенфторалканов)], при получении циклических соединений (в том числе пропелланов), дегидробензола и т. п.

### 7.3. Восстановительное сочетание

Восстановительная димеризация исходных продуктов (уравнения 7.13 и 7.14) наблюдается как для простейших алкилгалогенидов, так и для относительно сложных соединений (табл. 7.4). Так, из этилиодида может быть получен бутан [74, 108], из аллилхлорида — гексадиен-1,5 [109], из β-хлоркетонов — 1,6-дикетоны [110], а из 2-галоген-2-нитропропанов — 2,3-диметил-2,3-динитробутан [111].

$$2RX \xrightarrow{+2e} R{-}R \quad (7.13) \qquad 2RCHX_2 \xrightarrow{+4e} RCH{=}CHR \quad (7.14)$$

Промежуточные продукты электровосстановления галогенорганических соединений способны реагировать не только с материалом электрода, но и с компонентами раствора. Так, восстановление алкилгалогенидов в присутствии желтого фосфора приводит к смеси фосфорсодержащих продуктов, главным образом моно-, ди- и триалкилфосфинов и циклофосфинов [112, 113]. В присутствии $CO_2$ образуются карбоновые кислоты или их эфиры [114, 115], в присутствии $SO_2$ — сульфоны или сульфонилхлориды [116, 117].

Восстановление галогенсодержащих соединений может быть использовано для проведения реакций алкилирования ненасыщенных соединений [118], тиофенолов [119], дисульфидов [120], амидов [121], гетероциклических соединений [121] и т. д.

### 7.4. Образование металлорганических соединений

Часто в тех же условиях, в которых протекает реакция гидродимеризации, при использовании подходящего катода образуются металлоргаинческие соединения (уравнение 7.15) (табл. 7.5). Так, на медном катоде этилиодид восстанавлнвается до бутана, а на свинцовом — до свинецорганических соединений [80]; пентафторфенилиодид на медном катоде образует перфторбифенил, а на ртутном — ди(пентафторфенил)ртуть [124]. В то же время на олове метилиодид восстанавливается преимущественно до тетраметилолова, а бутилиодид вступает только в реакцию гидродимеризации [123]

$$nRX + ne \xrightarrow{M} R_nM \quad (7.15)$$

Образование металлорганических соединений часто является премущественным путем электровосстановления галогенорганических соединений, особенно метилгалогенидов, на катодах из таких металлов, как ртуть [39, 127, 135, 136], свинец [137—139], олово [140—142], висмут [143], галлий [144], индий и таллий [145]. В апротонной среде металлорганические соединения, повидимому, образуются и на катодах из цинка нли кадмия [146—150]. Очень часто получается смесь продуктов, содержащая $R_nM$, $R_{n-1}MX$ и т. д., а также $R_{n-1}M{-}MR_{n-1}$ [123, 142, 151, 152]. Из α,ω-дибромалканов могут быть получены полимеры типа $R(HgRHg)_nR$ [153, 154].



*Таблица 7.5. Восстановление галогензамещенных органических соединений до металлорганических соединений*

| Исходное соединение | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Метилиодид | Pb (—2,0) | ДМФА, NaI | 90 [а] (90) | [155] |
| | Sn | ДМФА, $NaClO_4$ | (60) | [123] |
| Метилбромид | Pb | MeCN (водн.), $Et_4NBr$ | ≈ 100 | [137] |
| | Sn | MeCN (водн.), $Et_4NBr$ | ≈ 100 [а] (80—100) | [140] |
| Этилиодид | Pb (—2,2) | ДМФА, NaBr | 80 [а] (65) | [155] |
| | Pb (—2,1) | ДМФА, NaI | 70 [а] (89) | [155] |
| | Pb (—1,3 ÷ —1,5; Ag/AgI) | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | ≈ 100 | [156] |
| | Pb (—1,8 ÷ —2,2) | EtOH, $NaClO_4$ | 30—50 | [156] |
| | Hg (—1,6) | EtOH, $Et_4NBr$ | 99 | [157] |
| Этилбромид | Hg (—1,8) | EtOH, $Et_4NBr$ | 40 | [157] |
| | Pb (—2,1) | ДМФА, NaBr | 75 [а] (92) | [155] |
| 3-Бромпропен-1 | Sn | MeCN (водн.), $Et_4NBr$ | 75 [а] (75) | [140] |
| 3-Иодпропионитрил | Bi | MeCN, $NaClO_4$ | 35 [а] (60) | [143] |
| | Be | $H_2O$, $K_2HPO_4$ | 94 [а] (45) | [143] |
| Бутилбромид | Sn | MeCN (водн.), $Et_4NBr$ | 15—45 [а] (10—30) | [140] |
| Перфторгексилиодид | Hg (—0,75÷—0,65) | ДМФА, LiCl | ≈ 100 [б] | [136] |
| Децилиодид | Hg (—1,2 ÷ 1,4; Hg/Cd) | ДМФА, $Me_4NClO_4$ | — | [135] |

[а] В расчете на прореагировавший металл. [б] Замена $LiClO_4$ на LiCl приводит к образованию $C_6F_{13}H$ при всех значениях потенциала

Выход металлорганических соединений обычно уменьшается с ростом катодного потенциала, и для их получения необходимо находить оптимальную плотность тока. Существенную роль может играть состав электролита, особенно природа растворителя и катиона фона (в одном случае наблюдалось влияние природы аннона [136]).

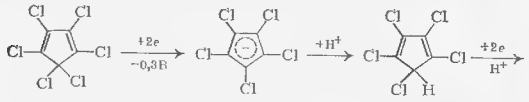
### 7.5. Строение галогенидов и условия восстановления

Легче всего восстанавливаются иодзамещенные соединения, труднее всего (если вообще восстанавливаются) — фторзамещенные. Полизамещенные соединения восстанавлнваются легче монозамещенных. Накопление электроноакцепторных заместителей в α- и, в меньшей степеин, в β-положении облегчает восстановление галогензамещенных соединений. Во многих случаях влияние заместнтелей можно оценить количественно, используя уравнения Гаммета и Тафта [127, 158—168]. В отдельных случаях

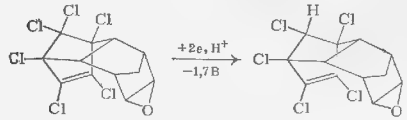
наблюдаются резкие отклонения от линейной зависимости, вытекающей из этих уравнений; это чаще всего связано с изменением направления реакции, например с сопряженным отщеплением β-заместителя. Иногда введение β-заместителя, например оксогруппы, делает возможным отрыв галогена по механизму типа сопряженного отщепления.

Соединения с двойной связью в α,β-положении восстанавливаются гораздо труднее, чем соответствующие насыщенные соединения. Напротив, введение двойной связи в β,γ-положение облегчает восстановление (а также предшествующую реакцию с материалом электрода). Алифатические и ароматические галогениды, по-видимому, незначительно отличаются друг от друга по легкости восстановления.

Восстановление существенно затрудняется, если оно связано с образованием пространственно напряженных структур; это видно, например, при сравнении потенциалов восстановления перхлорциклопентадиена и его аддуктов [169—171] (уравнения 7.16, 7.17).



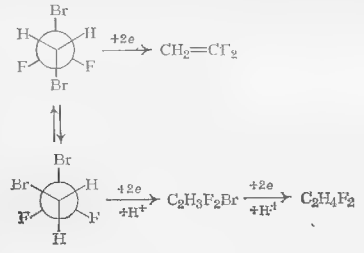

(7.16)




(7.17)

Алициклические (и стероидные) соединения с аксиальным расположением атомов галогенов восстанавливаются легче, чем соединения с экваториальными атомами галогенов [172—174]. *экзо*-Галогензамещенные восстанавливаются легче *эндо*-галогензамещенных [33, 61, 172, 175, 176].

В случае геометрических (*цис,транс*) изомеров [177—179] и циклических дигалогенидов с фиксированной конформацией (пространственно затрудненные соединения) [180, 181] восстановление идет значительно легче при *транс*-расположении отщепляющихся атомов. Различной легкостью *транс*- и *цис*-отщепления галогенов (вплоть до изменения пути реакции) объясняется поведение некоторых конформационно лабильных соединений [182—185] (уравнение 7.18).




(7.18)

Галогенорганические соединения плохо растворимы в воде, поэтому часто приходится использовать органические растворители, хотя обычно это приводит к необходимости поддерживать более отрицательный потенциал электрода. Кислотность водных и водно-органических растворов в основном сказывается на выходах по току; в случае трудновосстанавливаемых соединений уменьшение pH приводит к снижению выхода по току из-за более интенсивного выделения водорода. Иногда этот эффект компенсируется облегчением восстановления в результате протонирования (нейтрализация отрицательного заряда в анионах галогензамещенных кислот или появление положительного заряда при образовании ониевых соединений).

Восстановление с заменой галогена на водород может протекать в очень разных условиях: как на ртути, так и на платине, как в водных, так и в неводных средах. Донорами протонов могут служить и такие растворители, как диметилформамид или ацетонитрил, а также катионы тетраалкиламмония. Если возможны альтернативные пути восстановления (образование гидродимера или металлорганических соединений), то для осуществления реакции замены галогена на водород требуется наиболее отрицательный потенциал.

Восстановление с образованием связи углерод — металл, напротив, довольно чувствительно к составу раствора, однако рациональный подход к его подбору пока весьма затруднителен. Повышение концентрации галогензамещенного соединения чаще всего приводит к увеличению выхода металлорганического соединения. Повышение концентрации исходного соединения благоприятствует и протеканию реакции гидродимеризации, которая, как уже отмечалось, обычно идет в тех же условиях, что и реакция образования связи углерод — металл.

Реакция образования ненасыщенных соединений из вицинальных дигалогенидов мало зависит от условий. Она протекает как в водных, так и в апротонных растворах. Потенциал не

играет большой роли, если только продукт реакции не способен восстанавливаться. Циклические соединения чаще всего образуются в отсутствие доноров протонов

Роль материала катода очень велика, хотя далеко не всегда может быть объяснена и, тем более, предсказана. В протонодонорных растворителях приходится считаться с реакцией выделения водорода, приводящей к снижению выхода по току в процессе восстановления галогенорганического соединения. В соответствии с этим в протонодонорных средах эффективнее катоды с высоким перенапряжением водорода (ртуть, свинец, цинк, кадмий, графит); в апротонных растворителях различия в поведении металлов с высоким и низким перенапряжением водорода сглаживаются, если не исчезают вовсе. В любых растворителях возможна предшествующая химическая реакция с материалом электрода. Образование металлорганических соединений (как до, так и после переноса электрона) в сильной степени обусловлено природой металла электрода; для предотвращения этой реакции, по-видимому, удобнее всего использовать катоды из графита или стеклоуглерода. Скорость восстановления галогензамещенных соединений, как уже отмечалось, зависит от природы металла электрода (см., например, [186—189]).

Природа электролита, особенно катиона фона, часто играет важную роль; она влияет не только на ток фона, но и на скорость восстановления, поскольку строение двойного электрического слоя и специфические взаимодействия на поверхности электрода и в объеме раствора определяются природой электролита [190].

### Библиографический список


1. F A Beland, S O Farwell, P R Gallis, and R D Geer, J. Electroanal. Chem., *78*, 145 (1977)
2 J. Grimshaw and J Trocha-Grimshaw, J Chem Soc Perkin Trans. I, 1383 (1974).
3 M. C R. Symons, J. Chem Soc, Chem Commun, 408 (1977)
4 P P. Infelta and R. H Schuler, J Phys. Chem, *76*, 987 (1972).
5 K Alwair and J. Grimshaw, J. Chem. Soc, Faraday Trans 2, 1811 (1973).
6 R F Nelson, A. K. Carpenter, and E. T Seo, J Electrochem. Soc., *120*, 206 (1973).
7 K. J. Houser, D E Bartak, and M D Hawley, J Am Chem Soc, *95*, 6033 (1973)
8 Сосонкин И. М., Строгов Г И., Новиков В Н, Пономарева Т К//Хим гетероцикл. соедин 1977 С. 23
9 M. Mohammad, J Najdu, and F M. Kosower. J. Am Chem. Soc., *93*, 1792 (1971)
10 J M Savéant and A Thiébault, J Electroanal. Chem., *89*, 335 (1978)
11 J. Grimshaw and J. Trocha Grimshaw, ibid, *56*, 443 (1974)
12. J. F. Garst, R D Roberts, and J A. Pacifici, J. Am Chem. Soc, *99*, 3528 (1977)
13 T. Titagawa, Chem Lett., 489 (1973)
14 Феоктистов Л Г., Жданов С И//Изв. АН СССР. ОХН. 1963 С 45
15 Феоктистов Л. Г., Маркова И Г.//Ж. общ хим 1969 Т. 39 С. 512
16 Феоктистов Л Г//Электрохимия. 1973 Т 9 С 165.
17 H. Lund and E Hoboith, Acta Chem Scand, *B30*, 895 (1976)
18 H. Lund and J. Simonet, J. Electroanal Chem., *69*, 205 (1976).
19 M. von Stackelberg and W. Stracke Z. Electrochem., *53*, 118 (1949)
20 F. L Lambert, B L Hasshnger, and R N Franz, J Electrochem. Soc., *122*, 737 (1975).
21 J H Stocker and R M. Jenevein, J Chem Soc, Chem. Commun., 934 (1968)
22 K. Tsuji, Rev. Polarogr., *21*, 57 (1975)
23 S. O. Farwell, F A Beland, and R D Geer, J Electroanal. Chem., *61*, 315 (1975)
24 R Woods, Electrochim Acta, *15*, 815 (1970)
25. A. Inesi, L Rampazzo, and A Zeppa, J Electroanal Chem., *69*, 203 (1976)
26 J A Harrison and K Scoffham. Electrochim. Acta, *21*, 585 (1976)
27 Петросян В. А., Словецкий В. И., Файнзильберг А. А//Изв. АН СССР Сер. хим. 1973 С 2027
28 L. Eberson, Acta Chem Scand., *22*, 3045 (1968)
29 J. Grimshaw and J. Trocha-Grimshaw, Tetrahedron Lett., 993 (1974).
30 R. Annino, R. Erickson, J. Michalovich, and B. McKay, J. Am. Chem Soc., *88*, 4424 (1966)
31. J. L Webb and H M Walborsky, Tetrahedron Lett., 2249 (1966)
32 J. L Webb, C. K. Mann, and H. M. Walborsky, J. Am. Chem Soc., *92*, 2042 (1970).
33 R E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon, and G. Zon, ibid., *91*, 1767 (1969).
34. B Czochralska, Chem. Phys. Lett., *1*, 239 (1967).
35. B. Czochralska, Rocz Chem., *42*, 895 (1968).
36. A. J. Fry and R. H Moore, J. Org. Chem., *33*, 1283 (1968)
37. FRG Pat. 848, 807 (1952); Chem. Abstr., *50*, 6229 (1956)
38. Fr. Pat. 1,471,108 (1965), Chem. Abstr., *67*, 104623 (1967).
39 O R. Brown, H. R Thirsk, and B. Thornton, Electrochim Acta, *16*, 495 (1971).
40. Y. Matsui, T. Soga, and Y. Date, Bull. Chem. Soc. Jpn., *44*, 513 (1971).
41. P J. Elving and J T. Leone, J. Am. Chem. Soc., *79*, 1546 (1957).
42. L. Horner and H. Rõder, Chem. Ber., *101*, 4179 (1968)
43 A. J. Fry and M. A. Mitnick, J. Am Chem. Soc., *91*, 6207 (1969)
44. L. L Miller and E Riekena, J. Org. Chem., *34*, 3359 (1969)
45 W. M. Moore and D. G. Peters, Tetrahedron Lett., 453 (1972)
46 J R. Cockrell and R W. Murray, J. Electrochem Soc., *119*, 849 (1972)
47. T. T. Tsai, W. E McEwen, and J. Kleinberg, J. Org. Chem., *26*, 318 (1961).
48 H. Bruntzinger and E Schneider, Z. Electrochem., *53*, 113 (1949).
49 A. J. Fry, M. A. Mitnick, and R. G. Reed, J. Org. Chem., *35*, 1232 (1970).
50 E. Gergely and T. Iredale, J Chem Soc, 13 (1951).
51 FRG Pat 2,331,712 (1975); Chem. Abstr., *83*, 27920 (1975)
52. B H. Campbell, Anal. Chem., *44*, 1659 (1972)
53. S Wawzonek and S. M Heilmann, J. Electrochem Soc., *121*, 516 (1974).
54. P E Iversen, Synthesis, 484 (1972)
55 J. Hranilović and Z. Vajtner, in 27th Meet. Int. Soc. Electrochem., Zurich, 1976, Extended Abstract, S. 1, s a, No. 272
56 Сумин Г. С., Мельникова И. А., Быховская Т. Н., Мельников Н. Н.// Ж. общ. хим. 1974 Т. 44. С. 1208
57. K. B. Wiberg and G A Epling, Tetrahedron Lett., 1119 (1974)
58. J. A Dougherty and A. J. Diefenderfer, J Electroanal. Chem., *21*, 531 (1969)
59. M. R. Rifi, J. Am. Chem Soc., *89*, 4442 (1967)
60 M. R Rifi, Tetrahedron Lett., 1043 (1969)
61. A. J Fry and R G Reed, J. Am Chem Soc., *94*, 8475 (1972)
62 B Czochralska, Rocz Chem., *44*, 2207 (1970)
63 H. Matschiner, R. Voigtländer, and B Hesse, Z. Chem., *17*, 102 (1977)
64 Y Urabe, T Iwasaki, K Matsumoto, and M. Miyoshi, Tetrahedron Lett., 997 (1975).

65. H Lund and N J Jensen, Acta Chem Scand, *B28*, 263 (1974)
66 M Nagao, N Sato, T Akashi, and T. Yoshida, J Am Chem Soc, *88*, 3447 (1966)
67. U.S. Pat 3,425,919 (1969).
68. M. F. Semmelhack, R J. DeFranco, and J. Stock, Tetrahedron Lett, 1371 (1972).
69. P. Carrahar and F. G. Drakesmith, J. Chem. Soc, Chem. Commun, *23*, 1562 (1968)
70. F. G. Drakesmith, J. Chem. Soc, Perkin Trans 1, 184 (1972).
71. U S. Pat. 3,694,332 (1972); Chem. Abstr., *77*, 164492 (1972)
72. U. S. Pat. 3,687,826 (1972); Chem. Abstr., *77*, 139831 (1972);
Феоктистов Л. Г., Жданов С. И.//Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 45
73. Феоктистов Л Г., Томилов А. П., Гольдин М. М.//Изв. АН СССР. ОХН 1963 С. 1352
74. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Гольдин М. М.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 887.
75. P. Martinet, Bull. Soc. Chim. Fr, 415 (1960).
76. P. Martinet, ibid, 1035 (1960)
77. H. G. Gilch, J. Polym. Sci, *A4*, 1351 (1966).
78. F. H. Covitz, J. Am Chem. Soc, *89*, 5403 (1966)
79. А. с. 158869, СССР, 1963 г.; Бюлл. изобр., 1963, № 23
80. A. M Doyle, A. E. Pedler, and J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. C, 2740 (1968).
81. Полищук В. Р., Гольдин М. М., Феоктистов Л. Г., Герман Л. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 322; Феоктистов Л. Г., Маркова И. Г.// Ж. общ. хим 1969. Т. 39 С 512
82. R. Ammo, R. J. Boczkowski, D. J. Bolton, W. E. Geiger, D. T. Jackson, and J Mahler, J. Electroanal Chem., *38*, 403 (1972).
83. R. Gerdil, Helv Chim. Acta, 53, 2100 (1970).
84. Гольдин М. М., Дьяченко А. И., Феоктистов Л. Г.//*Новости электрохимии органических соединений*, Казань. 1970. С. 24
85. Лейбзон В. Н., Мендкович А. С., Климова Т. А., Краюшкин М. М., Майрановский С. Г., Новиков С. С., Севастьянова В В.//Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 349
86. J. Casanova, and H. R. Rogers, J. Org. Chem, 39, 2408 (1974)
87. Феоктистов Л. Г., Гольдин М. М., Полищук В. Р., Герман Л. С.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 67
88. Смирнов К. М., Томилов А. П.//Электрохимия. 1975 Т. 11. С. 784.
89 Смирнов К М., Томилов А. П., Феоктистов Л. Г., Гольдин М. М.//Ж. прикл. хим. 1978. Т. 51. С. 701, 703
90. A. Merz, Angew Chem, *89*, 54 (1977)
91. GDR Pat 104,980 (1974), Chem Abstr, *82*, 43596 (1975).
92 A Inesi and L Rampazzo, J Electroanal Chem, *54*, 289 (1974)
93 J. N Seiber, J Org. Chem, *36*, 2000 (1971).
94 P. J Elving, I Rosenthal, and A J. Martin, J Am Chem Soc, *77*, 5218 (1955).
95. J Casanova and H R Rogers, J Org Chem, *39*, 3803 (1974)
96. K B. Wiberg, W. F. Bailey, and M. F. Jason, ibid, *39*, 3803 (1974).
97. J Simonet and H Doupeux, Tetrahedron Lett, 4899 (1972)
98 M. R. Rifi, Coll Czech Chem Commun., *36*, 932 (1971)
99. A J. Fry and W. E Britton, J Org. Chem, *38*, 4016 (1973)
100 A. J Fry and R Scoggins, Tetrahedron Lett, 4079 (1972).
101 M R. Rifi, J Org. Chem, *36*, 2017 (1971).
102. Гольдин М. М., Дьяченко А И., Феоктистов Л Г.//Изв АН СССР. Сер хим. 1975. С 2605
103. M. R. Rifi, Org Synth, *52*, 22 (1972)
104. K B. Wiberg, G. A Epling, and M Jason, J Am Chem. Soc, *96*, 912 (1974).
105. Azizullah and J. Grimshaw, J Chem. Soc, Perkin Trans. 1, 425 (1973).
106 W M Moore, A Salajegheh, and D. G. Peters, J. Am. Chem. Soc, *97*, 4954 (1975)
107. W. J Begley, J. Grimshaw, and J Trocha-Grimshaw, J. Chem Soc, Perkin Trans. 1, 2633 (1974)
108 R. E. Plump and L P Hammett, Trans. Electrochem. Soc, *73*, 523 (1938)
109. U S Pat. 3,876,514 (1975).
110 J. K. Mogto, J. Kossanyi, and J. Wiemann, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 779 (1968).
111. J. Armand, J. Pinson, and J. Simonet, Anal. Lett., *4*, 219 (1971)
112 Каабак Л. В., Кабачник М. И, Томилов А. П., Варшавский С Л.//Ж общ. хим. 1966. Т. 36 С. 2060.
113. Филимонова Л. Ф., Каабак Л. В, Томилов А. П.//Ж. общ. хим 1969 Т 39. С. 2174.
114. J. H. Wagenknecht, J. Electroanal Chem., *52*, 489 (1974)
115. D. A. Tyssee, J H. Wagenknecht, M. M. Baizer, and J. L Chruma, Tetrahedron Lett, 4809 (1972).
116. D. Knittel and B Kastening, J. Appl. Electrochem., *3*, 291 (1973).
117. D. Knittel and B. Kastening, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, *77*, 833 (1973).
118 M. M. Baizer and J. L Chruma, J. Org. Chem., *37*, 1951 (1972).
119 J. Pinson and J. M. Savéant, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 933 (1974).
120. Сосонкин И. М., Полынникова Т. К., Каминский А. Я., Гитис С. С., Домарев А Н.//*Новости электрохимии органических соединений*. Рига: Зинатне, 1973. С. 191
121. H. Lund and J Simonet, C R Acad. Sci., Ser. C, *277*, 1387 (1973).
122 Каабак Л. В., Томилов А. П., Варшавский С. Л., Кабачник М. И.//Ж. орг. хим. 1967. Т 3. С. 3.
123. M. Fleischmann, G Mengoli, and D. Pletcher, Electrochim. Acta, *18*, 231 (1973).
124 Петров В. Р.//Изв СО АН СССР. Сер. хим. 1966. Т. 11. С. 74
125. U. S. Pat. 3,475,298 (1966); Chem. Abstr., *72*, 27823 (1970)
126. Fr. Pat. 1,489,206 (1966); Chem. Abstr., *68*, 68487 (1968).
127. J. Grimshaw and J. S. Ramsey, J. Chem. Soc., B, 60 (1968).
128. P. Peterson, A. K. Carpenter, and R. F. Nelson, J. Electroanal. Chem., *27*, 1 (1970).
129. J. G. Lawless, D. E. Bartak, and M. D. Hawley, J. Am. Chem. Soc., *91*, 7121 (1969).
130. Андрющенко Ф. К., Орехова В. В.//Укр. хим. ж. 1962. Т. 28. С. 269
131. Степанова Н. С., Гольдин М. М, Феоктистов Л Г.//Электрохимия 1976. Т. 12 С. 1166.
132. R. Dietz and M. E. Peover, J. Appl Electrochem, *3*, 143 (1973).
133 K. Brand, O. Horn, and W. Bausch, J. Prakt. Chem, *127*, 240 (1930)
134. Belg. Pat. 751,481 (1969).
135. G. M. McNamee. B C. Willett, D. M. La Perriere, and D. G. Peters, J. Am. Chem. Soc., *99*, 1831 (1977).
136. P. Calas and A. Commeyras, J. Electroanal. Chem, *89*, 363 (1978)
137. H. E. Ulery, J. Electrochem. Soc, *116*, 1201 (1969).
138. R. Galli and F. Olivani, J. Electroanal. Chem, *25*, 331 (1970).
139. M. Fleischmann, D. Pletcher, and C J. Vance, J. Electroanal Chem, *29*, 325 (1971).
140. H. E. Ulery, J. Electrochem Soc., *119*, 1474 (1972)
141. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л.//Ж. общ. хим. 1965 Т. 35 С. 391.
142 GDR Pat. 107,289 (1974); Chem Abstr., 82, 98145 (1975)
143. Черных И. Н., Томилов А П.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С 1427
144 Черных И Н., Томилов А. П.//Там же. 1973 Т. 9 С. 1025
145. Черных И. Н., Томилов А. П.//Там же. 1974. Т. 10. С. 971.
146. G Mengoli and S. Daolio, J. Organomet Chem, *131*, 409 (1977).
147. G. Mengoli, J. Electrochem. Soc, *124*, 364 (1977)
148 G. Mengoli and F. Furlanetto, J. Electroanal. Chem., *73*, 119 (1976)
149. G Mengoli and S. Daolio, J. Chem. Soc, Chem Commun., 96 (1976).
150 G Mengoli and S. Daolio, J Appl. Electrochem, *6*, 521 (1976)

151 D. Britz and H. Luft, Ber Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 836 (1973)
152. H E Ulery, J. Electrochem. Soc, *120*, 1493 (1973)
153 O R Brown and E R. Gonzalez, J Electroanal. Chem., *43*, 215 (1973)
154 L. A. Avaca, E. R. Gonzalez, and N. R. Stradiotto, Electrochim Acta, *22*, 225 (1977)
155. U K Pat. 1,290,211 (1972); Chem Abstr., *77*, 159570 (1972)
156 O. R. Brown, K. Taylor, and H. R. Thirsk, J. Electroanal Chem., *53*, 261 (1974)
157 O. R Brown and K. Taylor, ibid., *50*, 211 (1974)
158 E. L Colichman and S K Liu, J Am. Chem. Soc., *76*, 913 (1954)
159. C. E. Bennett and P. J Elving, Coll. Czech Chem Commun., *25*, 3213 (1960).
160 P. J. Elving and J M Markowitz, J. Org. Chem., *25*, 18 (1960)
161. P. Zuman, in *Advances in Polarography*, Vol. 3, Pergamon, 1960, p. 812.
162. F. L. Lambert, J Org. Chem., *31*, 4184 (1966)
163. J. W. Sease, F. G. Burton, and S. L. Nickol, J Am. Chem. Soc., *90*, 2595 (1968).
164. A. Streitwieser and C Perrin, ibid., *86*, 4938 (1964).
165 W. W Hassey and A. J. Diefenderfer, ibid., *89*, 5359 (1967)
166 A. Slotter and L. Barstlow, Chim. Anal. (Paris), *52*, 1285 (1970)
167. Лейбаон В Н, Майрановский С Г., Краюшкин М. М. и др //Изв АН СССР. Сер хим 1971. С. 764.
168. K. Alwair and J Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1150 (1973)
169 Феоктистов Л. Г., Солонарь А С.//Ж. общ. хим. 1967. Т. 37. С 986
170. A. Cisak, Rocz Chem., *40*, 1717 (1966)
171. A. Cisak, ibid., *42*, 907 (1968)
172. F. L. Lambert, A. H. Albert, and J. P. Hardy, J. Am. Chem Soc., *86*, 3155 (1964).
173. V. Delarof, M Bolla, and M. Legrand. Bull. Soc. Chim. Fr., 1912 (1961).
174. A. M. Wilson and N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., *83*, 1999 (1961).
175. Бутин К. П., Белоконева Н. А., Елдиков В. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим 1969 С. 254
176 N. Limosin and E. Laviron, Bull. Soc Chim. Fr., 4189 (1969).
177. Маркова И. Г., Феоктистов Л Г.//Электрохимия, 1969. Т. 5. С 1095.
178. Маркова И. Г., Феоктистов Л. Г.//Ж. общ. хим. 1970 Т. 40 С 740
179 Майрановский С. Г., Бергельсон Л. Д.//Ж. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 236.
180 J. Závada, J. Krupička, and J Sicher, Coll Czech. Chem Commun., *28*, 1664 (1963)
181 Арбузов Б. А., Бердников Е. А., Юлдашева Л. К. и др //Изв АН СССР Сер. хим. 1974. С. 723
182. Гольдин М. М., Феоктистов Л. Г., Томилов А. П. и др //Ж. общ. хим 1972 Т 42. С 2561.
183. Феоктистов Л. Г., Гольдин М. М.//Там же, 1973. Т. 43 С 515
184. Феоктистов Л. Г., Гольдин М. М.//Там же. 1973. Т. 43. С 520.
185. Феоктистов Л. Г., Гольдин М. М., Полищук В. Р. и др.//Электрохимия 1973. Т. 9. С. 67
186 Багоцкая И. А., Дурманов Д К//Электрохимия. 1968. Т 4. С. 1414
187 Гольдин М. М., Нижниковский Е. А., Феоктистов Л. Г.//Там же. 1976 Т. 12 С. 1851
188 Нижниковский Е. А., Гольдин М. М., Феоктистов Л Г //Там же 1977 Т. 13. С. 151.
189. Нижниковский Е. А., Гольдин М. М., Эршлер А Б., Феоктистов Л. Г // Там же. 1976 Т. 12 С 1480
190 Майрановский С Г //*Электросинтез и биоэлектрохимия*. М Наука, 1975 С. 252

## ГЛАВА 8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Х. Лунд*

Электровосстановление нитросоединений сыграло важную роль в «классический» период развития органической электрохимии на стыке XIX и XX веков [1]. При изучении ступенчатого электровосстановления нитробензола Габер пришел к выводу, что определяющим фактором при образовании продуктов является потенциал рабочего электрода [2]; он был первым исследователем, осуществившим электролиз органических соединений.

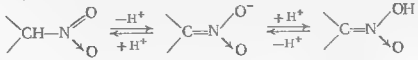
В этой главе рассмотрены восстановление алифатических и ароматических нитро- и *N*-нитросоединений, а также дальнейшее восстановление образующихся при этом продуктов — нитрозо-, азокси-, азосоединений и гидроксиламинов. Электрохимии этих соединений посвящен обзор [3].

### 8.1. Алифатические нитросоединения и их производные

#### 8.1.1. Нитроалканы

**Первичные и вторичные нитроалкаиы.** Первичные и вторичные нитроалканы восстанавливаются в кислых и нейтральных средах, в то время как в щелочных средах их восстановлению обычно препятствует образование аннонов *аци*-форм *. При электролизе нитроалканов в кислой среде при низкой температуре основным продуктом являются соответствующие алкилгидроксиламины [4—7], которые способны дальше восстанавливаться лишь в узком интервале pH ($\approx 7$). Электровосстановление нитроалканов в хлороводородной кислоте, вероятно, является одним из лучших методов получения алкилгидроксиламнов; при упаривании католита после электролиза выделяют гидрохлорид алкилгидроксиламина высокой степени чистоты [6]. Выходы алкилгидроксиламинов и алкиламнов, образующихся при электровосстановлении некоторых нитроалканов в этих условиях, приведены в табл. 8.1. Кроме алкиламинов в небольших количествах образуются также карбонильные соединения. В этих условиях гидроксиламины не восстанавливаются

* Обе таутомерные формы нитросоединений имеют общий анион:




нитро- анион *аци-*

В отечественной литературе название соли (аниона) принято производить из названия соответствующей нитро формы, например, соль (анион) нитроэтана, а не соль (анион) *аци*-нитроэтана, как это встречается в зарубежной научной литературе. В последнее время для обозначения *аци*-формы чаще употребляют термин «нитроновая кислота» — *Прим. ред.*

*Таблица 81. Электровосстановление нитроалканов $RNO_2$ в хлороводородной кислоте при 20 °С [6]*

| Нитроалкан | Количество нитроалкана, г | Содержание в католите, % | | | Выход RNHOH, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | RNHOH | $RNH_2$ | $RNO_2$ | по току | по веществу |
| $MeNO_2$ | 28,2 | 89 | 3,6 | 1,2 | 92,6 | 77 |
| $EtNO_2$ | 31,1 | 82 | 9,9 | 0,8 | 92,9 | 59 |
| $PrNO_2$ | 40,1 | 83 | 5,9 | 1,2 | 91,6 | 62 |
| *изо*-$PrNO_2$ | 39,7 | 86 | 4,6 | 0,8 | 90,5 | 81 |

до аминов. Так, электролиз *N*-метилгидроксиламина [8] в хлороводородной кислоте в течение 16 ч при —1,15 В (отн. нас. КЭ) при 20—30 °С сопровождается лишь выделением водорода, метиламин не был обнаружен даже в следовых количествах. Полагают, что образование продуктов электролиза осуществляется согласно уравнению (8.1) [7, 8].

$$\underset{(1)}{RR'CHNO_2} \xrightarrow{+2e+3H^+} \underset{(2)}{[RR'CHNO]H^+} \xrightarrow{+2e+2H^+} \underset{(3)}{RR'\overset{+}{C}HNH_2OH} \qquad (8.1)$$

$$\underset{(2)}{[RR'CHNO]H^+} \rightarrow \underset{}{RR'CO + H_3\overset{+}{N}OH} \xrightarrow{H_2O} \underset{(4)}{[RR'C{=}NOH]H^+} \xrightarrow{+4e+4H^+} \underset{}{RR'\overset{+}{C}HNH_3}$$

Таутомеризация нитрозопроизводного (2) в оксим (4) конкурирует с дальнейшим восстановлением нитрозосоединения, поэтому любой фактор, замедляющий скорость конкурирующей реакции, должен увеличивать выход алкилгидроксиламина (3). Можно ожидать, например, что повышение температуры облегчает таутомеризацию нитрозопроизводного, поэтому для получения алкилгидроксиламинов электровосстановление предпочтительно проводить при низкой температуре. Например, при 65—85 °С α-гидроксинитроалканы восстанавливаются до амиоспиртов [9], тогда как при 0—35 °С образуются гидроксиламиноспирты [10].

В водной щелочной среде диссоциация нитроалканов в невосстанавливаемую анионную форму происходит достаточно медленно. Это позволило в щелочных растворах с низкой ионной силой, записав циклические вольтамперограммы нитроалканов, показать [11], что процесс восстановления протекает в две стадии, первая из которых отвечает образованию анион-радикала.

В случае нитроалканов, имеющих в α-положении к нитрогруппе невосстанавливаемый электроноакцепторный заместитель, α-атом водорода легко диссоциирует, поэтому перегруппировка (2)→(4) происходит быстрее, и содержание амина в продуктах реакции должно быть более высоким. Так, наличие даже одной сложноэфирной или сульфоамидной группы в α-положении к нитрогруппе [13—15] увеличивает, как правило, подвижность α-водорода. Это существенно осложняет процесс электрохимического получения гидроксиламина; при наличии же двух сложноэфирных групп гидроксиламин вообще не образуется. По этой причине невозможно получить 2-гидроксиламиномалоновый эфир при восстановлении соответствующего нитросоединения. Однако восстановление 2-алкил-2-нитромалоновых эфиров приводит к ожидаемым 2-алкил-2-гидроксиламиномалоновым эфирам [16]; в этом случае таутомеризация в оксим невозможна из-за отсутствия подвижного α-водорода.

Форма полярографических волн некоторых нитросоединений, например 1-(4-бромфенил)-2-нитрофенола, зависит от концентрации буферного раствора; при низких концентрациях волна становится более крутой, чем при высоких концентрациях. Это объясняется каталитическим влиянием продукта восстановления на протонирование нитросоединения, что облегчает восстановление нитрогруппы. Некоторые соединения сходного строения, например эфедрин, оказывают аналогичный каталитический эффект, в то время как для других, например для циклогексиламина, этот эффект не наблюдается [17].

Протонирование аниона нитросоединения происходит с более высокой скоростью по атому кислорода. *аци*-Форма неустойчива и происходит либо таутомеризация в нитроалкан, либо гидролиз до карбонильного соединения и $N_2O$ *, поэтому изучение восстановления *аци*-нитросоединений, полученных из аниона, является трудной задачей. Однако закономерности их полярографического поведения можно исследовать при изучении восстановления α-галогеннитроалканов.

Анион 9-нитрофлуорена при подкислении среды образует относительно стабильную *аци*-форму, которая в растворе кислоты восстанавливается до 9-аминофлуорена; в диметилформамиде по данным циклической вольтамперометрии восстановление идет до флуореноноксима, который далее восстанавливается до флуорена [12].

Следует упомянуть, что анодное окисление анионов нитроалканов может сопровождаться реакциями димеризации или присоединения [18, 19] (см. гл. 21).

**Третичные нитроалканы.** В отличие от первичных и вторичных нитроалканов нитрозосоединения, промежуточно образующиеся при электровосстановлении третичных нитроалканов, не могут перегруппировываться в оксимы. Исключение этих побочных реакций приводит к высоким выходам алкилгидроксиламинов. Восстановление обычно сопровождается образованием [8]

* Более полную информацию можно найти в работе Пильсен А. Т.//Химия нитро- и нитрозосоединений. В 2 т.: Пер. с англ./Под ред. С. С. Новикова. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 260—361 — *Прим. ред*

лено, как это происходит *

При восстановлении третичных нитроалканов нитрозо-интермедиат можно обнаружить непосредственно в реакционной смеси по его полярографической волне и по голубовато-зеленому окрашиванию раствора. Это нитрозосоединение, как и большинство других нитрозопроизводных, восстанавливается более легко, чем соответствующие нитросоединения.

В неводных апротонных растворителях, таких как диметоксиэтан [20] или ацетонитрил [21, 22], первичным продуктом восстановления третичных нитроалканов является анион-радикал. Данные циклической вольтамперометрии для 2-метил-2-нитропропана показали, что константа скорости электрохимической реакции невысока и зависит от размера катиона фонового электролита. Установлено, что электрохимический коэффициент переноса $\alpha$ зависит от потенциала [24]. Нитро-*трет*-бутильный анион-радикал нестабилен (период полураспада 0,66 с) и распадается на нитрит-ион и *трет*-бутильный радикал. Продолжительный электролиз приводит к образованию некоторого количества ди-*трет*-алкилнитроксидного радикала [21, 23] (уравнения 8.2, 8.3).

$$R_3CNO_2 \xrightarrow{+e} R_3CNO_2^{-\bullet} \longrightarrow R_3C\bullet + NO_2^- \qquad (8.2)$$

$$R_3C\bullet + R_3CNO_2^{-\bullet} \longrightarrow (R_3C)_2NO_2^- \xrightarrow{+H^+} (R_3C)_2\dot{N}O + \bullet OH \qquad (8.3)$$

В кислой среде первой стадией, вероятно, также является образование анион-радикала, который в этих условиях протонируется и далее восстанавливается быстрее, чем распадается с образованием радикала; в более кислых средах возможно предварительное протонирование нитроалкана.

**α,β-Ненасыщенные нитросоединения.** Восстановление α,β-ненасыщенных нитросоединений [25], например β-нитростирола (5), происходит в две стадии. Присоединение четырех электронов приводит к фенилацетальдегидоксиму (7). Полагают, что при этом за восстановлением нитрогруппы следует стадия перегруппировки ненасыщенного гидроксиламина (6) (уравнение 8.4); процесс можно представить и как 1,4-восстановление промежуточного ненасыщенного нитрозосоединения. Окончательных доказательств предпочтительности любого из этих двух направлений не имеется, однако более вероятным является первое направление, так как протонирование по гетероатому,

* Это объясняется способностью протонированной формы гидроксиламина восстанавливаться до амина (см. Кокоркина В. А., Петросян В. А., Феоктистов Л. Г.//Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 88—123).— *Прим. ред.*



очевидно, более предпочтительно, нежели по атому углерода:

$$PhCH{=}CHNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+4e+4H^+} PhCH{=}CHNHOH \longrightarrow PhCH_2CH{=}NOH \qquad (8.4)$$

(5) (6) (7)

Восстановление производных α-нитрокарбоновых кислот происходит частично через образование оксима и частично, при более отрицательных потенциалах, через другие интермедиаты [26—29].

*α-Замещенные α,β-ненасыщенные нитроалканы.* β-Бром-β-нитростирол (8) [30] дает шестиэлектронную полярографическую волну при примерно тех же потенциалах, что и β-нитростирол (5), но за волной восстановления соединения (8) не следует вторая волна восстановления образовавшегося нитростирола (5). В 0,6 н. растворе $H_2SO_4$, содержащем диоксан, восстановление соединения (8) при $E = -0{,}4$ В приводит к бензонитрилу и бензальдегиду. Если восстановление проводить в водном метаноле, то образуется некоторое количество α-метоксибензонитрила (уравнение 8.5). Полярографическое исследование бензонитрилоксида [31, 32] показало, что это соединение не является интермедиатом при восстановлении β-бром-β-нитростирола.

$$PhCH{=}CBrNO_2 \xrightarrow{+4e+4H^+} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} PhCH(OH)CN \longrightarrow PhCHO + HCN \\ \xrightarrow{MeOH} PhCH(OMe)CN \end{cases} \qquad (8.5)$$

(8)

$$\downarrow +6e+6H^+$$

$$PhCH_2CN$$

Механизм процесса до конца не выяснен [33]. Восстановление β,β-динитростирола протекает по аналогичной схеме.

**α-Замещенные нитроалканы.** Заместители при α-углеродном атоме нитроалканов могут влиять на характер электродной реакции. О влиянии электроноакцепторных групп на скорость перегруппировки нитрозосоединений в оксимы уже упоминалось выше. Если электроноакцепторная группа является легкоуходящей группой, при восстановлении она может отщепиться; такими заместителями являются атомы галогенов и нитрогруппа. Если нитрогруппа при восстановлении отщепляется в виде нитрит-иона, то всегда следует учитывать возможность протекания побочной реакции между азотистой кислотой и подходящим субстратом.

*Полинитроалканы* [34—37] *. 2,2-Динитропропан в щелочной среде восстанавливается с переносом двух электронов до аниона 2-нитропропана; в слабокислой среде нитроновая кислота восстанавливается до ацетоноксима. 1,1-Динитроэтан ведет себя

* См. ссылку в примечании редактора на с. 292

иначе. Установлено, что высота волны в кислом растворе соответствует переносу пяти-шести электронов. Предполагают, что процесс протекает согласно уравнению (8.6) [37]

$$MeCH(NO_2)_2 \xrightarrow{+2e} MeCH{-}NO_2^- + NO_2^- \xrightarrow{+2H^+} MeCH{=}NO_2H + HNO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(9)}{MeC(NO_2){=}NOH} \xrightarrow{+4e+4H^+} \underset{(10)}{MeC(NHOH){=}NOH} \qquad (8.6)$$

Показано [35, 38], что этилнитроловая кислота (9) электрохимически способна восстанавливаться до оксима ацетогидроксамовой кислоты (10), который можно окислить до этилнитрозоловой кислоты. Восстановление этилнитроловой кислоты (9) в щелочной среде с невысоким выходом приводит к азопроизводному (11) [39] (уравнение 8.7).

$$2\underset{(9)}{MeC(=NOH)NO_2} \xrightarrow{+8e+8H^+} \underset{(11)}{MeC(=NOH)N{=}NC(=NOH)Me} \qquad (8.7)$$

Тетранитрометан [40, 41] полярографически восстанавливается до тринитрометана; при pH 6 он восстанавливается до весьма нестабильного дигидроксигуанидиния [36], который в щелочной среде перегруппировывается и далее восстанавливается до гидроксигуанидина.

*Псевдонитролы.* На первой стадии восстановления псевдонитролов, например 2-нитро-2-нитрозопропана [37], в кислой среде происходит присоединение двух электронов, приводящее к отщеплению нитрогруппы в виде нитрит-иона. Протонирование образующегося при этом аниона по кислороду дает ацетоиоксим (уравнение 8.8).

$$Me_2C(NO)NO_2 \xrightarrow[-NO_2^-]{+2e} (Me_2CNO)^- \xrightarrow{+H^+} Me_2C{=}NOH \qquad (8.8)$$

*α-Галогеннитроалканы.* Атом галогена в α-галогеннитроалканах обычно отщепляется при менее отрицательных потенциалах, чем потенциалы, при которых происходит восстановление нитрогруппы [37, 42]; поэтому электролиз при контролируемом потенциале 2-нитро-2-хлорпропана (pH 0,25; $E = -0{,}6$ В; 10 °С) с 98 %-м выходом приводит к ацетону [37], образующемуся при гидролизе промежуточной нитроновой кислоты *.

При восстановлении 1-бром-1-нитроэтана (12) в кислой среде на полярограмме видны три волны (уравнения 8.9—8.11). Значение $E_{1/2}$ первой волны не зависит от pH; третья волна отвечает восстановлению ацетальдегидоксима [37]. Восстановление при потенциалах второй волны приводит к ацетальдегидоксиму и ацетальдегиду с выходами 60 и 30 % соответственно. Таким

* В оригинале здесь и ниже нитроновая кислота (т. е. *аци*-форма) ошибочно названа нитроловой кислотой. — *Прим. ред.*



образом, характер второй волны определяется электрохимическим поведением нитроновой кислоты (13)

$$\underset{(12)}{MeCHBrNO_2} \xrightarrow[-Br^-]{+2e} MeCH{=}NO_2^- \xrightarrow[\text{медленно}]{+H^+} EtNO_2 \qquad (8.9)$$

$$+H^+ \downarrow \text{быстро}$$

$$\underset{(13)}{MeCH{=}NO_2H} \xrightarrow{+2e+2H^+} MeCH{=}NOH \xrightarrow[\text{медленно}]{H^+,\ H_2O} MeCHO \qquad (8.10)$$

$$MeCH{=}NOH \xrightarrow[+4e+4H^+]{H^+} Et\overset{+}{N}H_3 + H_2O \qquad (8.11)$$

Дигалогеннитроалканы, например 1-нитро-1,1-дихлорэтан, восстанавливаются по аналогичной схеме [37]. На полярограммах каждого из этих соединений имеются две двухэлектронные волны. Вторая волна соответствует восстановлению хлорнитроновой кислоты $CH_3CCl{=}NO_2H$, а не 1-нитро-1-хлорэтана, который образуется как продукт потенциостатического электролиза при потенциалах первой волны ($E = -0{,}2$ В; pH 1). В свою очередь восстановление при потенциалах на плато второй волны ($E = -1{,}0$ В; pH 0,2; 5 °С) приводит к хлорацетальдегидоксиму, который охарактеризован путем его превращения при pH 6 в ацетонитрилоксид.

В апротонной среде α-галогеннитроалканы при восстановлении образуют димеры. Так, 2-нитро-2-хлорпропан с хорошим выходом образует 2,3-диметил-2,3-динитробутан [43]. Полагают, что при двухэлектронном восстановлении образуется анион, который нуклеофильно атакует исходный галогеннитроалкан.

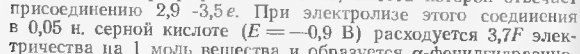
Восстановление нитротрихлорметана может привести к метиламину [44] или метилгидроксиламину [45], однако при электролизе с использованием охлаждаемого оловянного катода в 35 %-й серной кислоте при 5 °С можно получить дихлорформальдегидоксим [46]. При использовании подходящего метода экстракции выход этого соединения может быть увеличен [47]. Судя по полярографическим данным [37], в этих условиях сначала происходит ступенчатое отщепление хлорид-ионов, а затем восстановление нитрогруппы. Неизвестно, отражает ли различие в направлении восстановления влияние материала электрода, потенциала восстановления или среды. Образование дихлорформальдегидоксима можно представить уравнением (8.12).

$$CCl_3NO_2 \xrightarrow[-Cl^-]{+2e} CCl_2{=}NO_2^- \xrightarrow{+H^+} CCl_2{=}NO_2H \xrightarrow[-H_2O]{+2e+2H^+} CCl_2{=}NOH \qquad (8.12)$$

На первой стадии восстановления тринитрофторметана образуется динитрофторметан, который далее восстанавливается до нитрофторметана [48, 49]. При восстановлении тринитро-

хлорметана на первой стадии также образуется динитрохлорпроизводное [50], тогда как основным продуктом восстановления бромтринитрометана является тринитрометан.

*Нитрогидразоны.* На полярограммах фенилгидразона α-нитроацетальдегида (**14**) [51] при любом значении pH наблюдается одна полярографическая волна, высота которой отвечает присоединению 2,9 -3,5 $e$. При электролизе этого соединения в 0,05 н. серной кислоте ($E = -0{,}9$ В) расходуется 3,7$F$ электричества на 1 моль вещества и образуется α-фенилгидразиноацетальдегидоксим (**16**), обнаруженный по его двухэлектронной волне окисления до α-фенилазооксима (**15**) (уравнение 8.13).



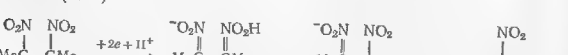
(14) (15) (8.13)

Гидразинооксим, полученный при восстановлении продукта взаимодействия нитрофенилгидразона бензальдегида с пентилнитритом [$O_2NC_6H_4NHN{=}C(NO_2)Ph$], способен далее восстанавливаться [52] до соответствующего амидразона. Этот результат согласуется с данными о восстановлении бензамидоксима до бензамидина [64].

**β-Замещенные нитросоединения.** Полярографическое поведение β-гидроксинитроалканов в кислых средах иногда осложняется дегидратацией, приводящей к образованию более легко восстанавливаемых нитроалкенов [54, 55]. Нитроалкены образуются также при восстановлении α,β-дибромнитроалканов [30]. Восстановление ацилированных β-гидроксинитроалканов в диметилформамиде приводит к алкенам [53]; аналогично восстанавливаются вицинальные динитроалканы.

Восстановление β-гидрокси-α-нитробутировой кислоты до *D,L*-треонина [56] и аналогичные реакции [28, 57] были исследованы в целях синтеза аминокислот. Установлено, что образование аминов протекает преимущественно через гидроксиламинопроизводные и лишь в небольшой степени через оксимы.

2,3-Динитроалкены-2, например 2,3-динитробутен-2, дают на полярограмме двухэлектронную волну при всех значениях pH [58], в кислой среде за ней следует вторая волна. Двухэлектронный характер первой стадии подтвержден данными препаративного восстановления, причем в кислой среде продуктом реакции является смесь 2-нитробутена-2 и бнацетилмонооксима, в то время как при более высоких pH основным продуктом является только 2-нитробутен-2. При pH 6 процесс идет по уравнению (8.14).



(8.14)



В случае β-оксоинитроалканов нитрогруппа восстанавливается легче, чем карбонильная группа [59, 60], тогда как при электролизе 2-бром-2-нитроацетофенона [59] более легко отщепляется атом брома. При pH $< 5$ на полярограмме 2-нитроацетофеноиа имеется кинетическая волна, за которой следует вторая волна; сумма высот этих волн отвечает значению $n = 4e$. С ростом pH высота кинетической волны увеличивается. Это можно объяснить тем, что более высокие значения pH благоприятствуют образованию более легко восстанавливаемых енолятов. При низких значениях pH восстановление нитрокетонов идет по уравнению (8.15). Продукт электролиза не идентифицирован; не исключена возможность конденсации первичио образующихся бензоилметнлгидроксиламинов с образованием производных пиразина.

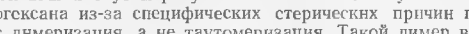
(8.15)

Исследовано полярографическое поведение иекоторых β-нитрооксимов [60, 61], однако закономерности восстаиовления полностью не ясны. Восстановление *транс*-(2-нитроциклогексил)-ртутьхлорида сопровождается присоединением двух электронов с образованием циклогексена [53].

### 8.1.2. Нитрозосоединения

Алифатические первичные и вторичные нитрозосоединения нестабильны и таутомеризуются в оксимы. В случае нитрозоциклогексана из-за специфических стерических причин происходит димеризация, а не таутомеризация. Такой димер восстанавливается полярографически с присоединением шести электронов до *N,N'*-дициклогексилгидразина [62]

Третичные нитрозосоединения стабильны и обычно восстанавливаются аналогично соответствующим нитросоединениям, но иногда более легко. Восстановление моно- и дигалогеннитрозоалканов также протекает аналогично восстановлению соответствующих нитросоединений. Так, восстановление (pH 3; $E = -0{,}5$ В) 2-нитрозо-2-хлорпропана [37] приводит к ацетоноксиму с выходом 98 % (уравнение 8.16)



(8.16)

1-Нитрозо-1,1-дихлорэтаи восстанавливается до хлорацетальдегидоксима с выходом 76 %.

### 8.1.3. Оксимы

Оксимы таутомерны нитрозосоединнеиям Оксимы обычно восстаиавливаются до аминов с первоначальным разрывом связи N—O и последующим гидрированием связи C=N. В

кислой среде этот процесс описывается уравнением (8.17) [63, 64].

$$RR'C{=}NOH \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} [RR'C{=}NOH]H^+ \xrightarrow[-H_2O]{+2e+2H^+}$$

$$\longrightarrow RR'C{=}\overset{+}{N}H_2 \xrightarrow{+2e+2H^+} RR'CH\overset{+}{N}H_3 \qquad (8.17)$$

Разрыв связи N—O на первой стадии происходит и у некоторых оксимов, способных восстанавливаться в щелочной среде, а также у ацилированных [65] или *N*- или *O*-алкилированных [64, 66, 67] оксимов. В особых условиях возможно восстановление оксима до гидроксиламина [68].

Некоторые *C*-галогенированные оксимы (галогениды гидроксамовых кислот) восстанавливаются в кислой среде. Иодиды восстанавливаются до оксимов, в то время как бромиды и хлориды в результате шестиэлектронного восстановления образуют амины [31].

### 8.1.4. Алкилгидроксиламины

Алифатические гидроксиламины электрохимически трудно восстанавливаемы. Волны на полярограммах этих соединений обычно плохо выражены, причем их можно наблюдать только в узком интервале значений pH ($\approx 7$). В кислых средах эти волны маскируются выделением водорода, причем гидроксиламины в этом процессе проявляют каталитическую активность. После переноса первого электрона возможно разветвление процесса [69], приводящее либо к дальнейшему восстановлению радикала, либо к выделению водорода (уравнения 8.18, 8.19).

$$RNHOH + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_2OH \xrightarrow{+e} R\dot{N}H_2OH \qquad (8.18)$$

$$RNH_2 + HO^- \xleftarrow{+e} R\dot{N}H_2OH \xrightarrow{+e+H^+} RNHOH + H_2 \qquad (8.19)$$

В кислой среде быстрой является каталитическая реакция и амин образуется (если вообще образуется) лишь в следовых количествах. Возможно, что снижение катодного потенциала, ингибирующее процесс выделения водорода, позволит увеличить выход амина [70]. Восстановление алкилгидроксиламинов до аминов происходит под действием $Ti^{3+}$ или $Fe^{2+}$ [71].

При восстановлении алкилгидроксиламинов в щелочной среде на полярограммах имеются четкие анодные волны [6, 72]. Можно упомянуть, что анодное окисление ди(трифторметил)-гидроксиламина приводит к устойчивому свободному ди(трифторметил)нитроксильному радикалу; этот процесс является удобным методом получения таких радикалов [73].

### 8.1.5. Азокси- и азосоединения, гидразины

Алифатические азоксисоединения можно получить электровосстановлением нитроалканов до алкилгидроксиламинов (см. выше) с последующим анодным окислением в щелочной среде.



Этим методом были получены азоксиметан и азоксициклопропан [74]. Другим методом электросинтеза азоксисоединений является восстановление азодиоксисоединений [75], полученных присоединением нитрозилхлорида к алкенам.

При восстановлении алифатических азоксисоединений с хорошим выходом образуются симметричные гидразины. Это позволяет осуществить трехстадийный синтез таких гидразинов из нитроалканов при двухкратном реверсе тока без выделения промежуточных продуктов [74] (уравнение 8.20).

$$RNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+4e+4H^+} RNHOH \xrightarrow{-2e-2H^+} [RNO] \xrightarrow[H_2O]{RNHOH}$$

$$\longrightarrow RN{=}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}R \xrightarrow[-H_2O]{+4e+4H^+} RNHNHR \qquad (8.20)$$

При синтезе замещенных бициклических азосоединений можно использовать электрохимическое расщепление (см. гл. 22) ди(2,2,2-трихлорэтил)гидразиндикарбоксилата в диметилформамиде с последующим окислением трикалийгексацианоферратом. Таким образом можно получить чувствительные к кислотам, щелочам и нагреванию азосоединения [76] (уравнение 8.21).

$$\begin{matrix} -N-COOCH_2CCl_3 \\ | \\ -N\ \ COOCH_2CCl_3 \end{matrix} \xrightarrow[2.\ K_3Fe(CN)_6]{1.\ +4e:\ ДМФА} \begin{matrix} -N \\ | \\ -N \end{matrix} + 2CO_2 + 2CH_2{=}CCl_2 \qquad (8.21)$$

Алифатические азосоединения можно получить анодным окислением *N,N'*-диалкилгидразинов; в некоторых случаях до азосоединений можно окислить амины или их производные. Так, анодное окисление *трет*-бутиламина на графитовом электроде в водном растворе перхлората натрия приводит к 2,2'-азо-(2-метилпропану), а также некоторому количеству 2,2'-азокси-(2-метилпропана) и 2-метил-2-нитропропана [77].

Анодное окисление анионов *N,N'*-диалкилсульфонамидов в метаноле на графитовом или платиновом анодах приводит к азоалканам [78] (уравнение 8.22).

$$2RNH{-}SO_2{-}\overset{-}{N}R \xrightarrow[-(RNH)_2SO_2]{-2e} RN\overset{SO_2}{\diagup\!\!\diagdown}NR \xrightarrow[-SO_2]{} RN{-}NR \qquad (8.22)$$

### 8.1.6. Диазосоединения

9-Диазофлуорен и диазодифенилметан восстанавливаются в диметилформамиде на платиновом катоде до соответствующих симметричных азинов [79] (уравнение 8.23). Предполагают, что первоначально образующийся анион-радикал диазоалкана отщепляет азот, образуя анион-радикал карбена [79], или димеризуется с последующим элиминированием азота и образованием азина [80].

$$2RR'C{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N} \xrightarrow{+2e} RR'C{=}N{-}N{=}CRR' + N_2 \qquad (8.23)$$

### 8.1.7. Эфиры азотной кислоты

Такие эфиры полярографически восстанавливаются независимо от pH среды с присоединением двух электронов до нитрит-иона и спирта [81] (уравнение 8.24).

$$RO{-}NO_2 \xrightarrow[-NO_2^-]{+2e} RO^- \xrightarrow{+H^+} ROH \qquad (8.24)$$

## 8.2. Ароматические нитросоединения и их производные

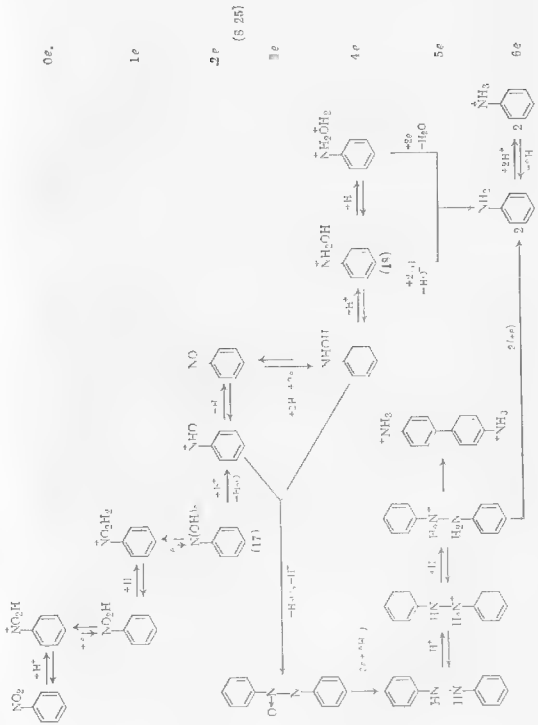
Восстановление ароматических нитросоединений приводит к образованию ряда продуктов [82]. Это вызвано скорее разнообразием последующих химических процессов, чем различиями в характере протекания самой электрохимической реакции.

Перенос первого электрона на молекулу нитробензола в апротонном растворителе приводит к анион-радикалу. У анион-радикалов алифатических нитросоединений заряд фактически локализован на нитрогруппе, в то время как у анион-радикалов нитроциклопропанов [83], нитроолефинов [83, 84] и нитробензолов [85—87], по данным ЭПР, имеет место заметная делокализация заряда. Степень делокализации заряда в ароматическом кольце может быть различной, особенно при выведении нитрогруппы из плоскости кольца под влиянием соответствующих заместителей.

### 8.2.1. Мононитробензолы

В водных растворах при низких значениях pH нитробензол дает две полярографические волны, а при высоких значениях pH — одну волну. В присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) или при высокой концентрации таких органических соединений, как, например, спирты, первая волна является четырехэлектронной, а вторая волна — двухэлектронной [88]. В отсутствие ПАВ высота первой волны соответствует присоединению четырех-пяти электронов, но сумма высот первой и второй волны остается постоянной и отвечает шестиэлектронному процессу [88]. Это рассматривают как результат протекания двух конкурирующих процессов (схема 8.25) *, один из которых включает четырехэлектронное восстановление фенилгидроксиламина и его последующее двухэлектронное восстановление до анилина при более отрицательных потенциалах. Другой процесс — это сочетание на поверхности электрода протонированного нитробензола и фенилгидроксиламина, приводящее к азоксибензолу, и дальнейшее восстановление азоксибензола [88, 89].

В условиях препаративного восстановления в кислой среде при высокой концентрации органического растворителя и (или)




* В правой части этой схемы против конечного продукта каждой стадии восстановления приведено соответствующее число потребляемых электронов. — *Прим. ред.*

субстрата роль реакции сочетания на поверхности электрода мала. Восстановление при потенциале первой волны должно приводить к образованию на поверхности электрода частиц (18). Эти частицы обладают высокой реакционной способностью, что и является, вероятно, причиной образования в ходе электролиза разнообразных продуктов.

Предполагают, что при восстановлении нитробензола в результате присоединения двух электронов образуется *N,N*-дигидроксианилин (17), который можно зафиксировать, если в бензольном кольце имеется электроноакцепторный заместитель [90, 91]. Восстановление в потенциостатическом режиме при низкой температуре и pH 0—2 позволяет обнаружить нитрозосоединение, образующееся при необратимом отщеплении воды от дигидроксианилина (17). Наличие электроноакцепторных групп (например, протонированной пиридильной, *п*-нитрофенильной) способствует стабилизации гидратированной формы (17) как и при восстановлении производных кислот до гидратированных альдегидов (см. гл. 18).

В кислой среде в присутствии арилсульфиновой кислоты нитрозоарен преимущественно присоединяет сульфиновую кислоту, а не воду [92]. Продукт присоединения устойчив как к восстановлению, так и к окислению. Поэтому арилсульфинильную группу можно использовать как защитную группу при восстановлении нитросоединений, а также при окислении гидроксиламинов до нитрозосоединений и, таким образом, избежать образования азоксисоединений. Защитную группу можно удалить щелочным гидролизом.

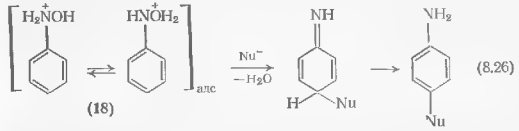
В апротонных растворителях, таких как диметилформамид [93] и аммиак [94], нитробензол обратимо восстанавливается до анион-радикала, а при более отрицательных потенциалах — до дианиона. В отсутствие нуклеофилов этот дианион стабилен, однако в присутствии примесей вторая волна становится необратимой.

Анион-радикалы нитроаренов могут быть использованы в качестве переносчиков электрона (см. гл. 26). Это используется при приготовлении химически модифицированных электродов. Так, например, электроды, модифицированные поливинилнитроареном, используют для электрокаталитических реакций (см. гл. 5).

**Десорбция.** При электродных потенциалах, исключающих дальнейшее восстановление соединения (18), и в отсутствие катализатора реакции дегидратации фенилгидроксиламин образуется в результате четырехэлектронного восстановления нитробензола с последующей стадией десорбции продукта. Среда для проведения такого процесса должна иметь pH 3—9 и не содержать сильных нуклеофилов; часто используют смесь аммиака и хлорида аммония [95] или ацетатные буферы [96]. При электролизе с контролируемым потенциалом материал электрода не имеет большого значения; значение pH не должно быть слишком низким, поскольку могут происходить перегруппировки, или слишком высоким, что приводит к образованию большого количества азоксибензола. Температуру необходимо поддерживать низкой.



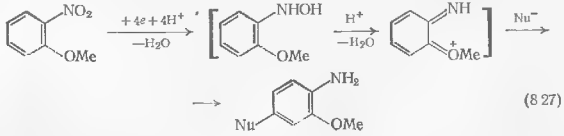
**Замещение.** В сильнокислой среде могут протекать различные реакции замещения; продукт восстановления (18) [протонированный по атому азота и (или) кислорода] может отщеплять воду, чему может способствовать атака ароматического кольца нуклеофилом. Однако до сих пор не установлено, происходит ли отщепление воды до атаки нуклеофилом или эти процессы протекают согласованно. В принципе, любые частицы, которые в сильнокислых средах способны реагировать как нуклеофилы, можно ввести в этот тип реакции катодного замещения. В целом процесс можно представить уравнением (8.26).




(8.26)

Хорошо известно, что в кислой среде фенилгидроксиламин претерпевает аналогичную перегруппировку, однако скорость процесса несколько ниже, чем при электровосстановлении. Это объясняют тем, что в электрохимическом процессе продукт четырехэлектронного восстановления — фенилгидроксиламин — реагирует в адсорбированном состоянии.

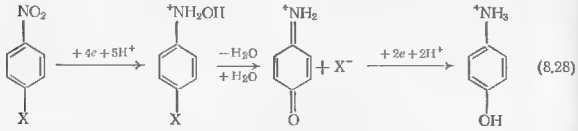
При восстановлении нитробензола в 4 н. хлороводородной кислоте образуется смесь *п*-хлоранилина, *о*-хлоранилина и *п*-аминофенола в соотношении 3 : 1 : 1 [97, 98]. В серной кислоте конечным продуктом восстановления является *п*-аминофенол, поскольку гидросульфат-ион слишком слабый нуклеофил по сравнению с водой. Заместители, которые способствуют локализации положительного заряда (остающегося после отщепления воды от протонированного продукта восстановления) в *орто*-положении по отношению к гидроксиламиногруппе, облегчают тем самым преимущественную атаку нуклеофилом *пара*-положения по отношению к гидроксиламиногруппе. В этом отношении наилучшим заместителем является метоксигруппа; так, *о*-нитроанизол легко подвергается катодному замещению (уравнение 8.27).




(8.27)

Электрохимическое получение *n*-аминофенола впервые было изучено Гаттерманом [99]. Описаны [100] разнообразные условия проведения этой реакции, изучение которой все еще продолжается [101–103]. Электролиз обычно осуществляют в концентрированной серной кислоте при повышенной температуре; при использовании раствора серной кислоты в этаноле основным продуктом является *n*-фенетидин [104]. Электрохимическое получение *n*-аминофенола может конкурировать с получением его обычным химическим методом.

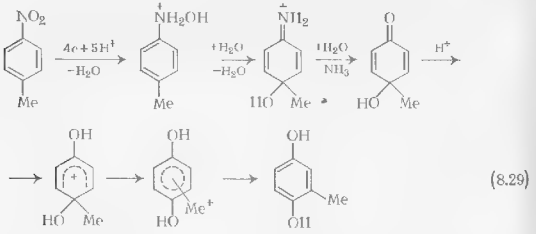
При наличии заместителя в *пара*-положении по отношению к гидроксиламиногруппе возможны другие реакции, поскольку замещение в *орто*-положение затруднено. В некоторых случаях возможно отщепление заместителя (уравнение 8.28).



(8.28)

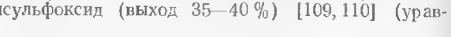
X = Cl [105], OMe [106, 107], $CO_2H$ [108]

*n*-Нитротолуолы могут образовывать различные продукты. В 25 %-й серной кислоте при 90 °C *n*-нитротолуол восстанавливается с переносом четырех электронов, образуя 2,5-дигидрокситолуол (**19**) [105] (уравнение 8.29). Аналогично протекает восстановление 2-метил-5-нитробензойной кислоты [105].



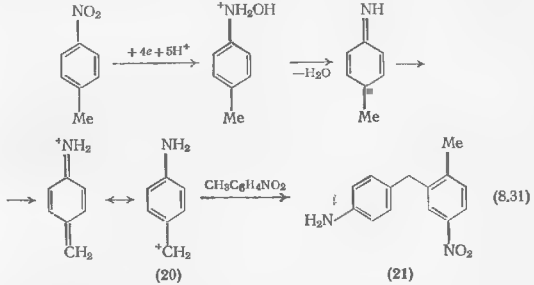
(8.29)

*n*-Метилтионитробензол восстанавливается до *n*-метилтиофенилгидроксиламина, который либо реагирует далее обычным путем, либо перегруппировывается, как описано выше, в *n*-аминофенилметилсульфоксид (выход 35—40 %) [109, 110] (уравнение 8.30).



(8.30)

Восстановление *n*-нитротолуола в концентрированной серной кислоте приводит к 4-амино-2′-метил-5′-нитродифенилметану (**21**) [99, 111]. Это было подтверждено в работе [112]. Полагают [111], что первоначально образующийся *n*-толилгидроксиламин перегруппировывается в *n*-аминобензиловый спирт, который затем атакует исходный *n*-нитротолуол. Однако более вероятно образование в качестве интермедиата карбениевого иона (**20**), который, взаимодействуя с водой, образовывал бы *n*-аминобензиловый спирт, а взаимодействуя с *n*-нитротолуолом, давал бы соединение (**21**) (уравнение 8.31).

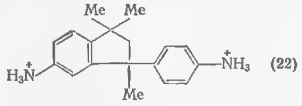


(8.31)

(**20**) (**21**)

Электрофильный реагент (**20**) может атаковать любой присутствующий нуклеофил [112]. Вместе с тем, если нуклеофил чрезвычайно активен, он может быстрее взаимодействовать с растворителем, чем с ионом (**20**).

Аналогичная реакция происходит при восстановлении 4-нитроизопропилбензола в серной кислоте, при этом в результате присоединения четырех электронов образуется 5-амино-3-(4-аминофенил)-1,1,3-триметилиндан (**22**). Первоначально образующийся замещенный фенилгидроксиламин отщепляет воду, давая *n*-амино-α-метилстирол, который затем димеризуется [112], образуя соединение (**22**).



(**22**)

**Реакции конденсации.** Фенилгидроксиламин может реагировать как нуклеофил по отношению к любому имеющемуся электрофильному центру. Поскольку нуклеофилом является непротонированный фенилгидроксиламин, то снижение pH будет уменьшать концентрацию нуклеофила; в то же время более высокая кислотность может повысить активность электрофильного центра. Общее влияние изменения pH является сложной функцией обоих факторов.

Нитрозобензол может реагировать как электрофильный центр, и в щелочном растворе фенилгидроксиламин взаимодействует с ним, образуя азоксибензол. Эта реакция может протекать и через первоначальный гомогенный перенос одного электрона с последующей рекомбинацией радикалов [115]. Обычно такой процесс происходит при восстановлении простых нитробензолов в щелочных растворах [113—115], что делает легко доступными как азо- и гидразобензолы, так и бензидины. Однако в кислых средах [88, 91, 106] могут быть также получены и азоксибензолы (уравнение 8.32).

$$2PhNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+6e+6H^+} [PhNO + PhNHOH] \xrightarrow[-H_2O]{} Ph\overset{+}{N}(O^-)=NPh \quad (8.32)$$

Получение азоксисоединений возможно в различных условиях [116]. В целом выходы азоксипроизводных колеблются от удовлетворительных до хороших (40—90 %); заместители в *орто*-положении по отношению к нитрогруппе затрудняют образование этих веществ. Для реализации указанного процесса использован вращающийся катод [117, 118].

Внутримолекулярное азоксисочетание было использовано для синтеза гетероциклических соединений (см. гл. 18).

Карбонильные соединения легко реагируют с фенилгидроксиламином, и эту реакцию, в результате которой образуются нитроны, можно использовать в качестве ловушки промежуточно образующегося фенилгидроксиламина [119]. Процесс может протекать внутримолекулярно с образованием гетероциклического *N*-оксида или гидроксамовой кислоты (см. гл. 18).

При восстановлении *о*-нитроанилина [105, 120] как побочная реакция реализуется особый тип реакции конденсации с образованием производного феназина. В этой реакции (см. гл. 18) происходит двойное присоединение по Михаэлю *о*-фенилендиамина к промежуточному *о*-хинондиимину. В подходящих условиях этот диимин может атаковать другие нуклеофилы.

Восстановление ароматических нитросоединений в апротонной среде в присутствии уксусного ангидрида [121] или галогеналканов [122] приводит с высоким выходом к *O*,*N*-диацилированным или диалкилированным арилгидроксиламинам соответственно.

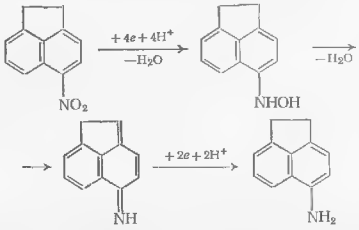
**Восстановление.** В кислой среде протонированный фенилгидроксиламин способен далее восстанавливаться при несколько более отрицательных потенциалах, чем потенциалы восстановления нитросоединений. Иногда добавление солей, например $Sn^{2+}$ или $Ti^{4+}$ [123], облегчает восстановление, что может быть вызвано непрямым восстановлением (см. гл. 26).

Если амино- или гидроксигруппа расположена в *орто*- или *пара*-положении к нитрогруппе, промежуточный фенилгидроксиламин очень быстро отщепляет воду, образуя легко восстанавливаемый хинонмоноимин или хинондиимин. Согласно данным полярографических исследований *п*- и *о*-нитрофенолов



[124], отщепление воды происходит быстрее всего в достаточно кислой и щелочной средах. При pH 5 отщепление воды происходит настолько медленно, что продукт четырехэлектронного восстановления успевает продиффундировать от поверхности электрода. Восстановление *о*-нитрофенола в диметилформамиде, содержащем уксусный ангидрид, приводит к диацетилированному *о*-гидроксиаминофенолу [121]. Как указывалось выше, алкоксигруппа в *пара*-положении к нитрогруппе может замещаться с образованием в качестве продукта *п*-аминофенола. Аналогичная реакция может протекать и в ряду *орто*-замещенных [124], а также в ряду гидроксипиридинов [125]. Возможность восстановления *п*-нитрофенола до *п*-аминофенола была подтверждена в работах [126, 127].

Алкильные заместители в *пара*-положении аналогично гидроксильной группе могут ускорять отщепление воды от фенилгидроксиламина и стабилизировать хиноидный интермедиат. 5-Нитроаценафтен в кислой среде, присоединяя шесть электронов [128], восстанавливается до 5-аминоаценафтена (уравнение 8.33).




(8.33)

Восстановление замещенных нитробензолов происходит по одному из описанных выше направлений, так как нитрогруппа обычно является наиболее легко восстанавливаемой группой. Однако нитробензилгалогениды [129—131] восстанавливаются легче по боковой цепи, при этом основными продуктами являются ди(нитрофенил)этан и нитротолуол (см. гл. 7).

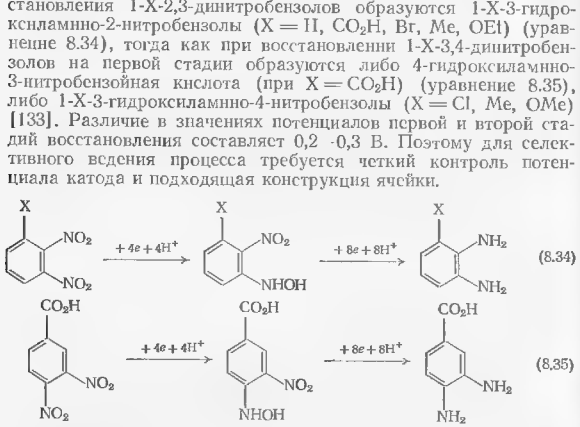
Мононитропроизводные ароматических гетероциклических соединений и конденсированных ароматических систем ведут себя аналогично описанным выше производным бензола. Как и в ряду бензола, любое предсказание наиболее вероятного для данного соединения направления реакции должно базироваться на учете реакционной способности исходного соединения и его продуктов восстановления в различных типах превращений, возможных в данных условиях.

### 8.2.2. Динитробензолы

Динитробензолы в принципе восстанавливаются подобно мононитробензолам с протеканием тех же самых последующих

химических реакций, однако обычно образуются не все возможные продукты восстановления. Для замещенных динитробензолов возникает также вопрос о порядке восстановления нитрогрупп.

**о-Динитробензолы.** В разбавленных растворах минеральных кислот *о*-динитробензолы могут восстанавливаться до *о*-нитрофенилгидроксиламина или до продукта его дальнейшего восстановления — *о*-фенилендиамина [132, 133]. На первой стадии восстановления 1-X-2,3-динитробензолов образуются 1-X-3-гидроксиламино-2-нитробензолы (X = H, $CO_2H$, Br, Me, OEt) (уравнение 8.34), тогда как при восстановлении 1-X-3,4-динитробензолов на первой стадии образуются либо 4-гидроксиламино-3-нитробензойная кислота (при X = $CO_2H$) (уравнение 8.35), либо 1-X-3-гидроксиламино-4-нитробензолы (X = Cl, Me, OMe) [133]. Различие в значениях потенциалов первой и второй стадий восстановления составляет 0,2 -0,3 В. Поэтому для селективного ведения процесса требуется четкий контроль потенциала катода и подходящая конструкция ячейки.



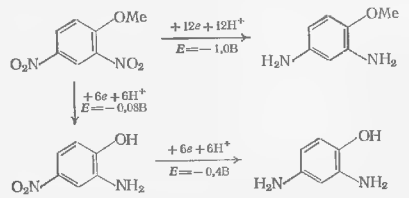

Гидроксиламиногруппа может восстанавливаться дальше. Однако реакция Гаттермана наблюдалась только при восстановлении 2,3-динитротолуола. Если рядом с гидроксиламиногруппой находится карбоксильная группа, то возможно образование изоксазолов. С помощью этой реакции можно установить, какая из двух нитрогрупп в динитробензойных кислотах восстанавливается наиболее легко [133].

Восстановление *о*-динитробензола в щелочных растворах при потенциалах первой волны ( -0,7 В) также приводит к *о*-нитрофенилгидроксиламину [132]. В слабокислых средах могут образовываться производные феназина [120].

**м-Динитробензолы.** Восстановление этих соединений при комнатной температуре в кислой среде приводит к нитрофенилгидроксиламину или фенилендиамину [107, 132, 134]. Установлено [132], что в щелочных средах трудно осуществить селективное восстановление одной нитрогруппы.

У несимметрично замещенных *м*-динитробензолов (1-X-2,4-динитробензолы) на первой стадии происходит восстановление нитрогруппы в положении 2 (X=Cl, Br, I) или 4 (X = = $CO_2H$, Me, Et) [107]. Эти различия могут быть вызваны индуктивными эффектами и стерическими факторами, препятствующими копланарности нитрогруппы или другого заместителя с бензольным кольцом. Легкость восстановления нитрогруппы в положении 2 у 2,4-динитрохлорбензола, вероятно, обусловлена индуктивным эффектом хлора. На первой стадии восстановления при переносе четырех электронов образуется 2-гидроксиламино-4-нитрохлорбензол; на второй стадии присоединение четырех электронов приводит к 2,4-дигидроксиламинохлорбензолу, четырехэлектронное восстановление которого на последней стадии дает 2,4-диаминохлорбензол.

Динитроанизолы типа 3,5-динитроанизола восстанавливаются аналогично. Однако 2,4- и 2,6-динитроанизолы в зависимости от потенциала могут восстанавливаться как с отщеплением, так и без отщепления алкоксигруппы [107]. Восстановление 2,4-динитроанизола в смеси этанола и 1 н. $H_2SO_4$ протекает по уравнению (8.36).




В нейтральной среде (буферный раствор ацетата аммония; $E = -0,5$ В) образуется 2-гидроксиламино-4-нитроанизол; при $E = -0,72$ В восстановление идет с присоединением восьми электронов.

В диметилсульфоксиде в присутствии доноров протонов *м*-динитробензол восстанавливается до *м*-нитрофенилгидроксиламина. В отсутствие доноров протонов образуется анион-радикал [135], который далее восстанавливается при более отрицательных потенциалах.

***п*-Динитробензолы.** Замещенные *п*-динитробензолы в кислой среде могут селективно восстанавливаться до нитрофенилгидроксиламина [132, 136, 137], дальнейшее восстановление приводит к *п*-фенилендиамину; показано [89], что нитромеднатом при этом является *п,п'*-динитроазоксибензол. В случае 1-X-2,5-динитробензолов при X = $CO_2H$, $CONH_2$ или Br на первой стадии восстанавливается нитрогруппа в положении 2, а при X = Me или OMe — нитрогруппа в положении 5 [137].

В щелочных растворах на полярограммах *п*-динитробензолов имеется двухэлектронная волна ($E = -0,35$ В), за которой следует десятиэлектронная волна ($E = -1,6$ В). Продукт

двухэлектронного восстановления $(O_2NC_6H_4NO_2)^{2-}$ нестабилен и подвергается вторичным химическим реакциям, одной из которых, вероятно, является диспропорционирование с образованием динитробензола и нитрофенилгидроксиламина. Предполагают также, что образуются и другие интермедиаты, например нитрозоанилин [136], но их присутствие в реакционной смеси не доказано.

Полярографически изучены некоторые динитронафталины [138, 139]; их первая волна восстановления обычно является четырехэлектронной. 1,2- и 1,4-Динитронафталины ведут себя подобно *о*- и *п*-динитробензолам, в то время как у 2,3-динитронафталина не проявляется эффект сопряжения, характерный для *о*-динитробензола. Более предпочтительно восстановление нитрогруппы в α-положении, чем в β-положении.

При восстановлении других динитросоединений с различным положением нитрогрупп в ядре или боковой цепи могут образовываться гетероциклические соединения (см. гл. 18).

### 8.2.3. Нитрозосоединения

Нитрозосоединения восстанавливаются подобно нитросоединениям, но при менее отрицательных потенциалах [140]; по этой причине нитрозобензол отсутствует в продуктах восстановления нитробензола. Образование нитрозобензола как интермедиата при восстановлении нитробензола легко показать, введя нитрозобензол в реакцию с подходящим нуклеофилом. В случае активированных нитросоединений соответствующие гидратированные нитрозосоединения достаточно стабильны и их можно обнаружить [91]. Выше обсуждалось взаимодействие нитрозосоединений с фенилгидроксиламином, приводящее к азоксибензолу; Габер [2] восстанавливал нитробензол в присутствии гидроксиламина и образовавшееся при этом диазосоединение ввел в реакцию с β-нафтолом. В качестве ловушек нитрозосоединений можно применять и другие нуклеофилы; образующиеся при этом продукты могут быть использованы в различных синтезах. Некоторые примеры таких реакций, приводящих к получению гетероциклических соединений, обсуждены в гл. 18.

О присутствии промежуточных нитрозосоединений в неводных растворах можно судить также по данным циклической вольтамперометрии. На полярограммах нитрозотрифторбензолов [141] в ДМФА имеются две волны; первая волна отвечает диффузионно контролируемому процессу с переносом одного электрона и образованием стабильного анион-радикала; вторая — двухэлектронному *ECE*-процессу, приводящему к анион-радикалу замещенного нитробензола [142]. Добавление гидрохинона как донора протона увеличивает выход нитрозосоединения [141].

Методом циклической вольтамперометрии на висящей ртутной капле растворов нитрозо-, азокси- и азобензолов в ДМФА было обнаружено, что на вольтамперограмме кроме обычных пиков редокс-процессов имеется система новых пиков. Характер этих новых пиков был примерно одинаков для всех исследованных субстратов. Наиболее вероятным является отнесение дополнительной системы пиков к реакции между адсорбированным дианионом азобензола и ртутью (уравнение 8.37). На графитовом электроде такие пики не наблюдаются [143].

$$C_{12}H_{10}N_2^{2-}\ 2M^+ + Hg \quad 2e \rightleftarrows C_{12}H_{10}N_2^{2-}\ Hg^{2+} + 2M^+ \qquad (8.37)$$

При анодном окислении нитрозобензола в нитрометане или ацетонитриле [144] может образовываться соответствующий катион-радикал.

### 8.2.4. Фенилгидроксиламины

Согласно данным полярографии, при pH < 1 на ртутном капающем электроде происходит восстановление дважды протонированного фенилгидроксиламина; в интервале pH 5—7 восстанавливается монопротонированная молекула. Непротонированная молекула не восстанавливается [145]. Основная часть фенилгидроксиламина восстанавливается до анилина; согласно полярографическим данным, определенная часть промежуточных радикалов димеризуется. Как обсуждалось выше, фенилгидроксиламины могут реагировать химически по нескольким направлениям.

### 8.2.5. Азоксибензолы

Азоксибензолы восстанавливаются с переносом четырех электронов до гидразобензолов. Восстановление азоксибензолов протекает с бо́льшим трудом, чем восстановление азобензолов. В этом отношении система азоксибензол — азобензол аналогична системе нитробензол - нитрозобензол. Аналогию можно расширить: восстановление азобензола приводит к гидразобензолу, который вновь может быть окислен до азобензола, а в кислой среде может легко перегруппировываться; аналогично, фенилгидроксиламин можно окислить до нитрозобензола, а в кислом растворе — перегруппировывать в *п*-аминофенол или аналогичные продукты.

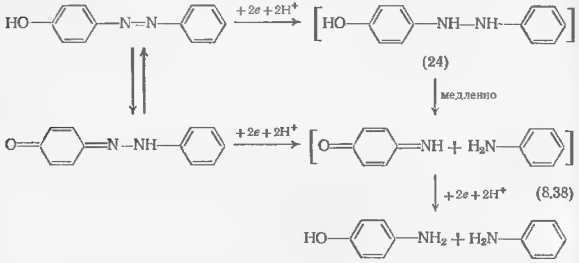
Восстановление азоксибензолов до гидразобензолов представляет препаративный интерес [155, 117] из-за легкости превращения гидразобензолов в бензидины и аналогичные соединения. Описано [146] превращение нитробензола в азоксибензол и далее в гидразобензол. С точки зрения охраны окружающей среды электрохимическое восстановление в будущем может с успехом конкурировать с восстановлением под действием порошков металлов.

### 8.2.6. Азобензолы

Азобензолы можно получить окислением гидразобензолов; они образуются также с различным выходом при анодном окислении ароматических аминов на вращающемся платиновом

цилиндрическом сетчатом аноде в водном диметилформамиде [147].

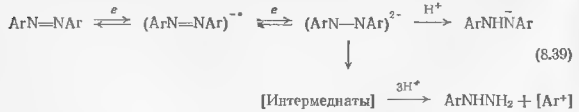
Восстановление азобензола может происходить по двум направлениям: как двухэлектронное обратимое восстановление или как четырехэлектронный процесс с разрывом связи азот—азот. Последний процесс преобладает при восстановлении *п*-гидрокси- и *п*-аминоазобензолов [148—150] (уравнение 8.38).




(8.38)

Пока не установлено какой из двух возможных путей, представленных на схеме (8.38), предпочтителен. Путь через образование фенилгидразона хинона аналогичен восстановлению других фенилгидразонов в кислой среде [53]. Из полярографических данных следует, что в щелочных растворах при высоких значениях pH протекает двухэлектронный процесс, приводящий к гидроксигидразобензолу (24), тогда как по данным кулонометрии $n \approx 3$, что позволяет предположить наличие медленной стадии после присоединения первых двух электронов.

Система азобензол — гидразобензол является одной из нескольких органических редокс-пар, которые на ртутном капающем электроде [151] проявляют обратимость или очень близки к этому. В неводных растворителях типа диметилформамида азобензолы восстанавливаются в две одноэлектронные стадии; на первой стадии образуется анион-радикал, на второй — дианион. Дианион легко протонируется и далее превращается в арилгидразин [152] (уравнение 8.39).




Дианион гидразобензола является сильным основанием, а моноанион менее сильным основанием. Восстановление азобензола и его замещенных в среде диметилформамида приме-



няют для электрогенерирования оснований, которые могут быть использованы в некоторых катализируемых основаниями реакциях [153].

#### 8.2.7. Гидразобензолы

При pH > 4 гидразобензолы полярографически не активны, а в более кислых средах полярограммы трудно записать, поскольку гидразобензолы быстро перегруппировываются в бензидин. На полярограммах азо- и азоксибензолов при pH < 4 имеется вторая волна восстановления ($n = 2$), отвечающая образованию анилина. Анализ логарифмической зависимости $E_{1/2}$ от pH позволил заключить, что восстановлению подвергается только дипротонированный гидразобензол, тогда как монопротонированный катион обладает каталитическим эффектом в реакции выделения водорода [154].

#### 8.2.8. Соли диазония

Соли арилдиазония способны восстанавливаться на ртутном катоде. В кислой среде на полярограммах имеется не зависящая от pH одноэлектронная волна, за которой следует более высокая, зависящая от pH волна [155, 156]. Восстановление при потенциалах, соответствующих плато первой волны [157], приводит к значению $n = 1$, а в качестве продуктов выделены только арилртутные соли, что свидетельствует о первоначальном образовании радикала.

При препаративном восстановлении при потенциалах второй волны необходимо исключить возможность взаимодействия между солями диазония и продуктом восстановления — фенилгидразином. Использование проточного электролизера с малым отношением объема электролита к площади катода и проведение процесса при низкой температуре позволяют значительно снизить вклад этой побочной реакции [158]. Было найдено [159], что восстановление хлорида *п*-метоксифенилдиазония в разбавленной хлороводородной кислоте на амальгамированном свинцовом электроде приводит к *п*-метоксифенилгидразину с высоким выходом.

### 8.3. *N*-Нитрамины, *N*-нитрозамины и *N*-нитрозамиды

#### 8.3.1. *N*-Нитрамины

Протонированные *N*-нитрамины восстанавливаются в одну стадию с переносом шести электронов, образуя несимметричные гидразины [160—164] и некоторое количество амина [164] (уравнение 8.40).

(8.40)

В щелочных растворах большинство *N*-нитропроизводных первичных аминов, за исключением нитраминопиридинов,

образуют невосстанавливаемый анион $[RN—NO_2]^-$ [164], в то время как *N*-нитропроизводные вторичных аминов восстанавливаются в две стадии [161]. На первой стадии образуется *N*-нитрозамин (расход электричества $2F$/моль). Примечательно, что в щелочных растворах *N*-нитрозамины восстанавливаются с бо́льшим трудом, чем соответствующие *N*-нитрамины. Последние, очевидно, являются единственным типом нитросоединений, у которого нитропроизводные восстанавливаются легче, чем нитрозопроизводные.

Восстановление нитрогуанидина в 2 *M* растворе сульфата аммония на ртутном катоде при —1,0 В приводит к нитрозогуанидину, который выпадает в осадок; выход продукта увеличивают добавки ионов никеля [165].

### 8.3.2. *N*-Нитрозамины

*N*-Нитрозамины восстанавливаются как в кислой, так и в щелочной средах. Из полярографических данных следует [166—168], что протонированные соединения восстанавливаются с переносом четырех электронов; расход электричества в случае непротонированных нитрозаминов составляет $2F$/моль. Изучение восстановления при контролируемом потенциале показало, что в кислой среде протекает реакция (8.41), а в щелочной — (8.42).

$$RR'NNO \xrightarrow[+\,4e\,+\,4H^+]{H^+} RR'\overset{+}{N}NH_3 + H_2O \qquad (8.41)$$

$$RR'NNO \xrightarrow{+\,2e\,+\,2H^+} RR'NH + {}^1/_2H_2O + {}^1/_2N_2O \qquad (8.42)$$

Электрохимическое восстановление *N*-нитрозаминов в кислых средах является удобным общим методом получения несимметричных диалкилгидразинов [169]. Исследования по восстановлению нитрозаминов до гидразинов в «классический» период были немногочисленны, однако появление более поздних работ [170, 171] указывает на продолжающийся интерес к этой реакции. Анодное окисление *N*-нитрозаминов [176] в ацетонитриле в присутствии кислорода приводит к *N*-нитраминам и небольшому количеству β-оксонитрозаминов.

### 8.3.3. *N*-Нитрозамиды

В кислой среде *N*-нитрозамиды ведут себя подобно *N*-нитрозаминам и восстанавливаются до ацилированных гидразинов. Этим путем из первичных аминов можно получить алкилгидразины [172] (уравнение 8.43).

$$RNH_2 \xrightarrow[-HCl]{AcCl} RNHAc \xrightarrow[-H_2O]{HNO_2} RN(NO)Ac \xrightarrow{+\,4e\,+\,4H^+} RN(NH_2)Ac \xrightarrow{H_2O} RNHNH_2 \qquad (8.43)$$



Аналогично, нитро- и нитрозопроизводные мочевины и гуанидина восстанавливаются в кислой среде до семикарбазидов и аминогуанидинов [163, 173—175].

**Библиографический список**


1. F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1942.
2. F. Haber, Z. Elektrochem., *4*, 506 (1898); Z. Phys. Chem., *32*, 193 (1900).
3. A. J. Bard and H. Lund, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 13, Dekker, New York, 1979.
4. P. Pierron, Bull. Soc. Chim. Fr., 780 (1899).
5. M. W. Leeds and G. B. L. Smith, J. Electrochem. Soc., *98*, 129 (1951).
6. P. E. Iversen and H. Lund, Acta Chem. Scand., *19*, 2303 (1965).
7. M. Masui, H. Sayo, and K. Kishi, Tetrahedron, *21*, 2831 (1965).
8. P. E. Iversen and H. Lund, Tetrahedron Lett., 4027 (1967).
9. G. W. McMillan, U. S. Pat. 2,485,982 (1949); Chem. Abstr., *44*, 1836 (1950).
10. G. B. L. Smith and M. W. Leeds, U. S. Pat. 2,589,635 (1952); Chem. Abstr., *46*, 4937 (1952).
11. (*а*) Лейбзон В. Н., Мендкович А. С., Майрановский С. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 1397; Chem. Abstr., *85*, 183958 (1976); (*б*) Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1481.
12. G. Inzelt and H. Lund, unpublished observation, 1981.
13. M. Masui and C. Yijima, J. Chem. Soc., 1101 (1963).
14. M. Masui, H. Sayo, and K. Kishi, Chem. Pharm. Bull., *12*, 1397 (1964).
15. B. Loev and F. Dowalo, Tetrahedron Lett., 781 (1969).
16. P. E. Iversen, unpublished observation.
17. Лейбзон В. Н., Беликов В. М., Майрановский С. Г.//Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 290.

17а. Нильсен А. Т.//*Химия нитро- и нитрозосоединений*. Пер. с англ. М.: Мир. Т. 1. С. 260—361.

18. C. D. Nenitzescu and D. A. Isacescu, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *63*, 2491 (1930).
19. S. Wawzonek and T.-Y. Su, J. Electrochem. Soc., *120*, 745 (1973).

19а. Кокорекина В. А., Петросян В. А., Феоктистов Л. Г. *Электросинтез мономеров*. М.: Наука. 1980. С. 88—123.

20. H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *41*, 179 (1969).
21. A. K. Hoffmann, W. G. Hodgson, D. L. Maricle, and W. H. Jura, J. Am. Chem. Soc., *86*, 631, 639 (1964).
22. H. Sayo, Y. Tsukitani, and M. Masui, Tetrahedron, *24*, 1717 (1968).
23. H. Sayo and M. Masui, ibid., *24*, 5075 (1968).
24. D. A. Corrigan and D. H. Evans, J. Electroanal. Chem., *106*, 287 (1980).
25. (*а*) M. Masui and H. Sayo, Pharm. Bull., *4*, 332 (1956); (*b*) M. Masui, H. Sayo, and Y. Nomura, ibid., *4*, 337 (1956).
26. Запорожец Е. В., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я. и др.//Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 1243, 1809, там же. 1973. Т. 9. С. 72, 270, 1127.
27. Авруцкий И. А., Бабиевский К. К., Беликов В. М. и др.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1652.
28. Филатов И. М., Авруцкая И. А., Новиков В. Т. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1360.
29. Новиков В. Т., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1486.
30. O. Convert and J. Armand, C. R. Acad. Sci., *265*, 1486 (1967).
31. J. Armand, Bull. Soc. Chim. Fr., 382 (1966).
32. J. Armand, P. Souchay, and F. Valentini, ibid., 4585 (1968).
33. J. Armand and O. Convert, Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 351 (1971).
34. M. Masui and H. Sayo, J. Chem. Soc., 4773, 5325 (1961).
35. M. Masui and H. Sayo, ibid., 1733 (1962).
36. S. Deswarte and J. Armand, C. R. Acad. Sci., *258*, 3865 (1964).
37. J. Armand, Bull. Soc. Chim. Fr., 543 (1966).

38 J. Armand and P. Souchay, Chim. Anal., *44*, 239 (1962)
39. J. Armand, P. Bassinet, and P. Souchay, C. R. Acad. Sci., *270*, 555 (1970)
40 Майрановский С. Г., Петросян В. А.//Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 115
41 Петросян В. А., Словецкий В. И., Майрановский С. Г. и др.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1505
42. N. Limosin and E. Laviron, Bull. Soc. Chim. Fr., 4189 (1969)
43 J. Armand, J. Pinson, and J. Simonet, Anal. Lett., *4*, 219 (1971)
44. Ref. I, p. 192.
45. Ref. I, p. 151
46 H. Brintzinger, H. W. Ziegler, and E. Schneider, Z. Elektrochem., *53*, 109 (1949).
47 U. S. Pat. 2,918,418 (1959); Chem. Abstr., *54*, 11774 (1960).
48. Петросян В. А., Майрановский С. Г., Охлобыстина Л. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1690; Chem. Abstr., *75*, 157610 (1971).
49. Парамонов В. В., Петросян В. А., Словецкий В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 567; Chem. Abstr., *86*, 179491 (1977)
50. Петросян В. А., Словецкий В. И., Файзильберг А. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 2027; Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 286, Chem. Abstr., *92*, 214609 (1980)
51. J. Armand, B. Furth, J. Kossanyi, and J.-P. Morizur, Bull. Soc. Chim. Fr., 2499 (1968)
52 S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *23*, 2711 (1969)
53 A. Petsom and H. Lund, ibid., *B34*, 614 (1980); unpublished observation, 1980.
54. I. Ya. Lubyanitskii, P. M. Zaitsev, and Z. V. Zaitseva, Elektrokhimiya, *1*, 990 (1965)
55. S. Deswarte, Bull. Soc. Chim. Fr., 522 (1969).
56. Новиков В. Т., Ратникова Л. А., Авруцкая И. А. и др.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1066
57. Новиков В. Т., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я. и др.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1061.
58 J. Armand and O. Convert, C. R. Acad. Sci., *268*, 842 (1969).
59. S. Deswarte and J. Armand, Ibid., *258*, 3865 (1964).
60 S. Deswarte, Bull. Soc. Chim. Fr. 534 (1969).
61 S. Deswarte, ibid., 545 (1969).
62. R. Schindler, W. Lüttke, and L. Holleck, Chem. Ber., *90*, 157 (1957)
63. P. Souchay and S. Ser, J. Chim. Phys., *49*, C172 (1952).
64 H. Lund, Acta Chem. Scand., *13*, 249 (1959).
65. H. Lund, ibid., *18*, 563 (1964).
66. P. Zuman and O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., *30*, 1832 (1965)
67. T. Kubota, H. Miyazaki and Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn., *40*, 245 (1967)
68 H. Lund, Tetrahedron Lett., 3651 (1968)
69. M. Heyrovský and S. Vavřička, Coll. Czech. Chem. Commun., *34*, 1204 (1969)
70 Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 1491
71 G. Feroci and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B30*, 651 (1976)
72. P. E. Iversen and H. Lund, Anal. Chem., *41*, 1322 (1969)
73. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Видейко А. Ф.//Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 603
74. P. E. Iversen, Chem. Ber., *104*, 2195 (1971).
75 G. Belot and C. Degrand, Tetrahedron Lett., 153 (1976).
76. R. D. Little and G. L. Caroll, J. Org. Chem., *44*, 4720 (1979)
77 A. U. Blackham, S. Kwak, and J. L. Palmer, J. Electrochem. Soc., *122*, 1081 (1975).
78 (a) R. Bauer and H. Wendt, Angew. Chem., *90*, 214 (1978); (b) R. Bauer, and H. Wendt, ibid., *90*, 390 (1978); (c) Z. Ali, R. Bauer, W. Schoen, and H. Wendt, J. Appl. Electrochem., *10*, 97 (1980)
79 (a) R. N. McDonald, J. R. January, K. J. Borhani, and M. D. Hawley, J. Am. Chem. Soc., *99*, 1268 (1977); (b) R. N. McDonald, K. J. Borhani, and M. D. Hawley, ibid., *100*, 995 (1978); J. H. Barnes, Jr., Report AFIT/NR-82-1T (1982); Chem. Abstr., *97*, 100476 (1982)
80. (a) D. Bethell, P. J. Galsworthy, K. L. Handoo, and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 534 (1980); (б) V. D. Parker, and D. Bethell, Acta Chem. Scand., *B34*, 617 (1980)
81 (а) F. Kaufman, H. J. Cook, and S. M. Davis, J. Am. Chem. Soc., *74*, 4997 (1952); 81(б). Русакова М. С., Турьян Я. И., Уставщиков Р. Ф.// Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 854.
82. См. сс. [1], p. 144 ff
83. Прокофьев А. И., Чибрикин В. М., Южакова О. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1105; R. G. Kostyanovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1105 (1966).
84. A. Berndt, Angew. Chem., *79*, 240 (1967)
85. T. Kitagawa, T. Layloff, and R. N. Adams, Anal. Chem., *36*, 925 (1964)
86. P. H. Rieger and G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., *39*, 609 (1963)
87. M. E. Peover and J. S. Powell, J. Electroanal. Chem., *20*, 427 (1969)
88 M. Heyrovský and S. Vavřička, J. Electroanal. Chem., *28*, 409 (1970)
89. M. Heyrovský, S. Vavřička, and L. Holleck, Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 971 (1971).
90. A. Darchen and C. Moinet, J. Electroanal. Chem., *61*, 373 (1975); *68*, 173 (1976).
91. A. Darchen and C. Moinet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 487 (1976); J. Electroanal. Chem., *78*, 81 (1977).
92. A. Darchen and C. Moinet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 820 (1976)
93. B. S. Jensen and V. D. Parker, ibid., 367 (1974)
94. W. H. Smith and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5203 (1975).
95. F. Haber and C. Schmidt, Z. Phys. Chem., *32*, 272 (1900)
96. K. Brand, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *38*, 3077 (1905).
97. W. Löb, ibid., *29*, 1898 (1896).
98. K. Elbs and F. Silbermann, Z. Elektrochem., *7*, 590 (1902)
99. L. Gattermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *26*, 1844 (1893).
100. Ref. I, p. 156; Ger. Pat. 1,066,589 (1959); Chem. Abstr., *55*, 15418 (1961); Fr. Pat. 1,416,966 (1965); Chem. Abstr., *64*, 6561 (1966); Rom. RO 72382 (1980); Chem. Abstr., *96*, 151408 (1982).
101 B. B. Dey, T. R. Govindachari, and S. C. Rajagopalan, J. Sci. Ind. Res. (India), *4*, 559, 569, 574 (1946); Chem. Abstr., *40*, 4965 (1946).
102 (а) C. L. Wilson and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc., *99*, 289 (1952); (б) G. S. Krishnamurthy, H. V. K. Udupa, and B. B. Dey, J. Sci. Ind. Res. (India), *15B*, 47 (1956); Chem. Abstr., *50*, 15289 (1956); (в) K. Jayaraman, K. S. Udupa, and H. V. K. Udupa, Trans. SAEST, *12*, 143 (1978)
103 (а) J. Marquez and D. Pletcher, J. Appl. Electrochem., *10*, 567 (1980); (б) F. Goodridge and M. A. Hamilton, Electrochim. Acta, *25*, 487 (1980)
104. C. Häussermann, Chem. Ztg., *17*, 129 (1893)
105. M. Le Guyader, Bull. Soc. Chim. Fr., 1848 (1966)
106. M. Le Guyader, ibid., 1858 (1966)
107. A. Tallec, Ann. Chim., *3*, 347 (1968).
108 A. A. Clement, Am. Chem. J., *16*, 511 (1894)
109. M. Le Guyader and A. Darchen, C. R. Acad. Sci., *267*, 1352 (1968)
110 A. Darchen, Dissertation, Rennes, 1969, p. 22
111. L. Gattermann and K. Koppert, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *26*, 2810 (1893)
112. A. Petsom and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B34*, 693 (1980)
113 (а) W. Löb, Z. Electrochem., *7*, 335 (1900); (б) K. Elbs and C. Wipplinger, ibid., *7*, 133, 141 (1900).
114. C. Kerns, Trans. Electrochem. Soc., *62*, 183 (1932).
115. L. J. J. Janssen and E. Barendrecht, Electrochim. Acta, *26*, 699, 1831 (1981)
116 См. сс. [1], p. 165.
117. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc., *108*, 373 (1961); Indian Pat. 68,869 (1961); Chem. Abstr., *56*, 12670 (1962).

118 T. D. Balakrishnan, K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, Chem.-Ing.-Tech., *41*, 776 (1969)
119 L. Gattermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *29*, 3040 (1896)
120 M. Breant and J. C. Merlin, Bull. Soc. Chim. Fr., 53 (1964)
121 L. H. Klemm, P. E. Iversen, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B28*, 593 (1974); H. Lund, unpublished observation
122 J. H. Wagenknecht, J. Org. Chem., *42*, 1836 (1977)
123. (a) P. N. Anantharaman and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc. (India), *27*, 217 (1978); (б) M. Noel, P. N. Anantharaman, and H. V. K. Udupa, Electrochim. Acta, *25*, 1083 (1980).
124. (a) D. Stocesova, Coll. Czech. Chem. Commun., *14*, 615 (1949); (б) B. B. Dey, B. R. Pai, and R. K. Maller, J. Sci. Ind. Res. (India), *10B*, 175 (1951)
125 M. Person, T. Francais-Habert, and D. Beau, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *279*, 379 (1974).
126 (a) H. V. K. Udupa and M. V. Rao, Electrochim. Acta, *12*, 353 (1967), (б) P. N. Anantharaman and H. V. K. Udupa, Trans. SAEST, *15*, 41 (1980)
127. A. Darchen and D. Peltier, Bull. Soc. Chim. Fr., 401 (1972)
128 S. L. Gupta and N. Kishore, ibid., *15*, 1367 (1970)
129 J. G. Lawless, D. E. Bartak, and M. D. Hawley, J. Am. Chem. Soc., *91*, 7121 (1969)
130 P. Peterson, A. K. Carpenter, and R. F. Nelson, J. Electroanal. Chem., *27*, 1 (1970).
131 D. E. Bartak and M. D. Hawley, J. Am. Chem. Soc., *94*, 640 (1972).
132 L. Holleck and H. Schmidt, Z. Elektrochem., *59*, 56 (1955)
133 A. Tallec. Ann. Chim., *3*, 164 (1968).
134 A. Tallec, ibid., *4*, 67 (1969)
135. J. S. Dunning and D. N. Bennion, J. Electrochem. Soc., *117*, 485 (1970)
136 L. Holleck and H. Schmidt, Z. Elektrochem., *59*, 1039 (1955).
137 A. Tallec, Ann. Chim., *3*, 155 (1968).
138. G. M. LoPresti, S.-R. Huang, and A. A. Reidlinger, J. Electrochem. Soc., *115*, 1135 (1968).
139 M. Jubault and E. Raoult, C. R. Acad. Sci., *268*, 2046 (1969)
140 L. Holleck and R. Schindler, Z. Elektrochem., *60*, 1138 (1956)
141 W. N. Greig and J. W. Rogers, J. Am. Chem. Soc., *91*, 5495 (1969)
142. W. Kemula and R. Sioda, Bull. Acad. Pol. Sci., *10*, 507 (1962).
143. M. Lipsztajn, T. M. Krygowski, and Z. Galus, J. Electroanal. Chem., *81*, 347 (1977)
144. G. Cauquis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat, and J. P. Ravet, J. Chem. Phys., *47*, 4642 (1967)
145. M. Heyrovský, S. Vavřicka, L. Holleck, and B. Kastening, J. Electroanal Chem., *26*, 399 (1970)
146 Ref. 1, p. 174 ff
147. S. Wawzonek and T. W. McIntyre, J. Electrochem. Soc., *119*, 1350 (1972)
148 H. A. Laitinen and T. J. Kneip, J. Am. Chem. Soc., *78*, 736 (1956).
149 R. Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 2917 (1971)
150. L. Holleck, D. Jannakoudakis, and A. Wildenau, Electrochim. Acta, *12*, 1523 (1967)
151 B. Nygård, Ark. Kemi, *26*, 167 (1966)
152 J. L. Sadler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *90*, 1979 (1968)
153. (a) P. E. Iversen and H. Lund, Tetrahedron Lett., 3523 (1969); (б) P. E. Iversen, ibid., 55 (1971); (в) M. M. Baizer, J. L. Chruma, and D. A. White, ibid., 5209 (1973); (г) R. C. Hallcher and M. M. Baizer, Liebigs Ann. Chem., *737* (1977)
154. L. Holleck, S. Vavřička, and M. Heyrovský, Electrochim. Acta, *15*, 645 (1970)
155 E. R. Atkinson, C. L. Garland, and A. F. Butler, J. Am. Chem. Soc., *75*, 983 (1953)
156 R. M. Elofson, Can. J. Chem., *36*, 1209 (1958)
157. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., *77*, 3208 (1955).
158. P. Rüetschi and G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, *36*, 1649 (1953).
159. А. с. 473710 СССР.//Бюлл. изобр. 1975. № 22. С. 49
160 H. J. Backer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *31*, 142 (1912)
161. E. Laviron and P. Fournari, Bull. Soc. Chim. Fr., 518 (1966)
162. E. Laviron, P. Fournari, and M. Greusard, ibid., 1235 (1967).
163. E. Laviron, P. Fournari, and G. Refalo, ibid., 1024 (1969).
164. H. Lund and S. K. Sharma, Acta Chem. Scand., *26*, 2329 (1972).
165 H. F. Metcalf and G. C. Whitnack, U. S. Pat. 2,835,631 (1958); Chem. Abstr., *52*, 14394 (1958)
166. H. Lund, Acta Chem. Scand., *11*, 990 (1957).
167. L. Holleck and R. Schindler, Z. Elektrochem., *62*, 942 (1958).
168. F. Pulidori, G. Borghesani, C. Bighi, and R. Pedrali, J. Electroanal. Chem., *27*, 385 (1970).
169. P. E. Iversen, Acta Chem. Scand., *25*, 2337 (1971)
170. U. S. Pat. 2,916,426 (1959); Chem. Abstr., *54*, 6370 (1960); Ger. Pat. 1,085,535 (1960); Chem. Abstr., *56*, 8562 (1962); Fr. Pat. 1,186,962 (1959); Chem. Abstr. *56*, 320 (1962)
171. P. E. Iversen, Chem. Ber., *105*, 358, (1972); G. Jacob, C. Moinet, and A. Tallec, Electrochim. Acta *27*, 1417 (1982).
172. U. S. Pat. 3,267,011; Chem. Abstr., *66*, 2188 (1967).
173. M. Yamashita and K. Sugino, J. Electrochem. Soc., *104*, 100 (1957).
174. M. S. V. Pathy, Electrochem. Technol., *3*, 94 (1965).
175. V. C. Spreter and E. Briner, Helv. Chim. Acta, *32*, 215 (1949)
176. M. Masui, K. Nose, A. Tanaka, E. Yamakawa and H. Ohmori, Chem. Pharm. Bull., *29*, 3758 (1981).



## ГЛАВА 9. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Л. Г. Феоктистов, Х. Лунд*

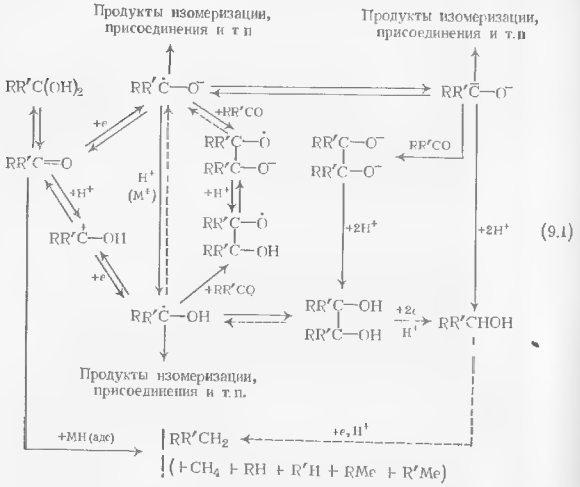
### 9.1. Введение

В этой главе для удобства обсуждения все карбонильные соединения, за исключением соединений, содержащих сопряженные с карбонильной группой двойные углерод-углеродные связи, будем считать «насыщенными». Таким образом, вместе с карбонильными соединениями алифатического ряда будут рассмотрены соединения ароматического и гетероциклического рядов; α,β-ненасыщенные карбонильные соединения обсуждаются в гл. 10.

Насыщенные альдегиды и кетоны обычно легко восстанавливаются электрохимическим путем. Электрохимическое восстановление карбонильной группы в кислотах, сложных эфирах, амидах и имидах протекает с большим трудом, а в ряде случаев не идет вообще. Однако иногда из этих соединений удается получить альдегиды или спирты

В результате электровосстановления насыщенных карбонильных соединений образуются либо спирты (с тем же или более сложным углеродным скелетом) и продукты их превращений, либо углеводороды, либо металлорганические соединения (см. гл. 19). При этом двойная связь углерод—кислород заменяется

соответственно на две простые связи: углерод—кислород и углерод—водород (углерод—кислород и углерод—углерод); углерод—водород; углерод—металл и углерод—водород (схема 9.1). В этой схеме пунктирными линиями показаны стадии, осуществляющиеся лишь в отдельных случаях; некоторые стадии для краткости или из-за отсутствия данных изображены как суммарные (например, $+e$, $H^+$ вместо $+e$, $+H^+$ или $+H^+, +e$); ионы металлов $M^+$ могут играть роль кислот Льюиса. Реакции могут протекать как на поверхности электрода, так и в объеме раствора.




(9.1)

В результате катализируемой кислотами или щелочами гидратации карбонильная группа превращается в электрохимически неактивную *гем*-диольную группу. Эти процессы играют существенную роль при электровосстановлении низших алифатических альдегидов, ароматических и гетероциклических альдегидов, оксокислот, галогензамещенных циклогексанонов и довольно подробно изучены [1—13]. Существование *гем*-диольной формы, медленно превращающейся в карбонильную, является причиной того, что в ряде случаев наблюдаемые полярографические предельные токи оказываются меньше нормальных диффузионных токов. При подщелачивании токи увеличиваются вследствие увеличения скорости дегидратации. Однако в сильнощелочной среде ток снова уменьшается из-за образования анио-

на *гем*-диола. Для препаративного электролиза стадия гидратации не так важна; однако увеличение выходов гидродимеров при переходе от ацетальдегида к высшим алифатическим альдегидам может быть связано с меньшей степенью гидратации последних [14]. Образование и исчезновение ацеталей и кеталей происходит медленнее, чем процессы гидратации — дегидратации [15, 16], играющие важную роль в полярографии углеводов [17—19].

В ряде случаев при электровосстановлении карбонильных соединений приходится считаться с кето-енольным равновесием; восстанавливаться могут либо одна, либо обе формы [20, 21].

Как и соединения многих других классов, карбонильные соединения могут протонироваться; протонированные формы восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах по сравнению с непротонированными. В полярографии это проявляется в сдвиге потенциала полуволны к менее отрицательным значениям (при достаточно высокой скорости протонирования); при относительно малой скорости протонирования могут появиться (также при менее отрицательных потенциалах) кинетические волны [22—33]. Предшествующее протонирование часто является определяющим моментом в препаративных электрохимических процессах, так как при этом изменяются условия адсорбции, соотношение скоростей электродных и последующих химических стадий и т. п. Например, анион-радикал кумарина восстанавливается при более отрицательных потенциалах, чем нейтральная молекула, тогда как нейтральный радикал восстанавливается при менее отрицательных потенциалах, чем протонированная молекула кумарина [34].

Первая электрохимическая элементарная стадия представляет собой обратимый перенос электрона с электрода на молекулу карбонильного соединения (до или после протонирования). Найдены корреляция потенциалов восстановления с энергией $n, \pi^*$-триплетных переходов и корреляция константы скорости переноса электрона со спиновой плотностью электрона на реакционном центре (карбонильной группе) [35, 36]. В случае ароматических соединений образующиеся радикалы относительно стабильны, и многие их свойства поддаются изучению, в том числе и электрохимическими методами [37—44]. Радикалы, образующиеся из алифатических соединений, обычно не удается обнаружить [33, 45—48]. Некоторое представление о том, насколько сильно различаются свойства радикалов алифатических и ароматических соединений, дают следующие данные: время полупревращения анион-радикалов ацетона составляет 72 мкс, тогда как для ацетофенона оно равно 1,5 мс [49].

В настоящее время сведения о промежуточно образующихся частицах и их свойствах слишком фрагментарны. Так, при восстановлении бензальдегида на ртутном электроде в 75 %-ом этаноле на фоне $Bu_4NOH$ (0,1 моль/л) константа скорости переноса электрона $k = 0{,}4 \pm 0{,}1$ см/с, а формальный обратимый

потенциал редокс-системы бензальдегид — анион-радикал равен —1,592 ± 0,008 В (отн. нас. КЭ) [50]. Константа скорости димеризации анион-радикалов бензальдегида в сульфолане составляет $2{,}4 \cdot 10^3$ л/(моль·с), а для *п*-цианобензальдегида она равна 45 л/(моль·с) [51]. В случае *п*-цианобензальдегида определены константы скорости реакции его анион-радикала с исходным соединением и димеризации анион-радикала до дианиона (уравнения 9.2, 9.3); в первом случае константа скорости равна 1,45 л/(моль·с), а во втором она составляет 28,6 л/(моль·с) [52].

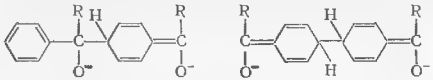
$$R^{-\bullet} + R \longrightarrow \bar{R}\ \dot{R} \qquad (9.2)$$

$$2R^{-\bullet} \longrightarrow \bar{R}{-}\bar{R} \qquad (9.3)$$

Попытки инициировать полимеризацию винильных мономеров (стирола, акрилонитрила) радикалами, возникающими при электровосстановлении ацетофенона в кислой среде, были безуспешными [53]. Однако анион-радикалы, образующиеся при восстановлении бензофенона в диметилформамиде в присутствии $Et_4NClO_4$, вызывают полимеризацию акрилонитрила и метилакрилата [54]. Остаток бензофенона не включается в полимер; вероятно, происходит диспропорционирование анион-радикала до дианиона и кетона и переход электрона от дианиона к винильному мономеру.

Для понимания отдельных стадий процесса восстановления карбонильных соединений важны работы [26, 29, 32, 38, 55—73], касающиеся главным образом ароматических соединений

Следует отметить, что помимо обычных димеров могут образовываться димеры типов (**1**) и (**2**) [74, 75].



(1)



(2)

Важную роль при образовании продуктов восстановления карбонильных соединений играют, по-видимому дианионы [72, 75, 76]. В неводных растворах существенное значение имеют процессы образования ионных пар и агрегирования [77, 78].

Влияние адсорбции исходных веществ, промежуточных продуктов и компонентов раствора на течение процессов восстановления изучено недостаточно. В основном изучена адсорбция алифатических кетонов на ртути [79—82], висмуте [83] и платине [84]. На ртути адсорбция максимальна при небольших отрицательных зарядах поверхности, она увеличивается по мере увеличения длины углеродной цепи кетона, а также при переходе от щелочных сред к кислым и уменьшается при переходе от водных растворов к водноорганическим (водно-спиртовым).



На висмуте свободная энергия адсорбции в среднем на 1,8 кДж/моль ниже, чем на ртути. На платине максимальная адсорбция наблюдается при потенциале +0,2 В. В ряде случаев установлено, что восстанавливаются адсорбированные молекулы [64, 68, 84, 85], димеризация радикалов происходит на поверхности электрода [64, 86, 87], а адсорбированные вещества индуцируют оптическую активность продуктов реакции [88—91] Электрокаталитический характер процесса восстановления карбонильных соединений иллюстрируется также зависимостью соотношения *цис-* и *транс*-изомеров циклогексанола от природы металла [92]. Адсорбция промежуточных продуктов, по-видимому, иногда носит характер хемосорбции и приводит к образованию металлорганических соединений [62, 93—95], хотя следует считаться и с возможностью реакции карбанионов с катионами металла электрода [96]. По-видимому, процесс образования углеводородов при электровосстановлении многих карбонильных соединений, особенно в кислых средах, идет через стадию образования поверхностных металлорганических соединений [76, 93, 95, 97—99].

### 9.2. Образование спиртов

Характерные примеры восстановления альдегидов до первичных спиртов (уравнение 9.4) приведены в табл. 9.1.

$$-CHO + 2e + 2H^+ \longrightarrow -CH_2OH \qquad (9.4)$$

При изменении условий выходы по току и по веществу изменяются в широких пределах. Следует отметить, что при восстановлении пропионового и высших альдегидов с увеличением температуры и кислотности раствора становится заметным образование углеводородов. Углеводороды являются основным продуктом при восстановлении ацетальдегида и пропионового альдегида на платинированном платиновом электроде в кислой среде [127]. По мере увеличения длины углеродной цепи все большую роль играет процесс образования гликолей [102].

В фосфатных буферных растворах пропионовый альдегид (а также масляный и валериановый альдегиды) вступают в реакцию альдольной конденсации; при этом на свинцовом катоде с выходами 78,7 % (по веществу) и 40,4 % (по току) образуется 2-метилпентаидиол-1,3, а на цинковом катоде с выходами соответственно 62,1 и 50,3 % — 2-метилпентен-2-ол-1 [128].

Замещенные альдегиды, например 3-гидроксимасляный и глицериновый, образуют соответствующие спирты, если сами заместители не подвергаются восстановлению. Восстановление заместителей может предшествовать восстановлению карбонильной группы или идти одновременно с ним, как в хлорале и стрептомицине. Легко восстанавливаются полигидроксикарбонильные соединения; так, из соответствующих гексоз в промышленных масштабах получали сорбит и маннит (см. гл. 30).

*Таблица 9.1. Восстановление насыщенных альдегидов до спиртов*

| Исходный альдегид | Катод (*E*, В, отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Формальдегид | Hg | $Na_2CO_3$ (1 А/дм²) | (90) | [100] |
| Ацетальдегид | Pb | — | 85,9 (91,8) | [101] |
| | Sn | Фосфатный буфер, pH 9 (3 7 °C) | (81,5) | [102] |
| Пропионовый альдегид | Pb | Нейтральная или слабощелочная среда (20 °C, 4 А/дм²) | (96,5) | [102] |
| | Cd, Zn, Hg, C, Cu Ni, Ag | — | — | [103] |
| | Al | — | (11,2) | [103] |
| Масляный альдегид | Hg | — | — | [104] |
| Изомасляный альдегид | Hg | — | — | [105] |
| Валериановый альдегид | Cd, Pb, Zn | Кислая среда | — | [106] |
| 2-Этилгексаналь | Cu | Пиридин, ДМФА или спирты (0,25 А/дм², 1—15 МПа) | ≈ 90 | [107] |
| Глицериновый альдегид | Pb | $Na_2SO_4$, pH 7—8 [10 °C; $FeSO_4$ (0,2 г/л)] | 98 (40,8) | [108] |
| Хлоральгидрат | Hg | — | — [а] | [109] |
| α-Гидроксиизомасляный альдегид | Hg | pH 2,5 | — [б] | [110] |
| Стрептомицин | Hg | Фосфатный буфер, pH 6 | — [в] | [110] |
| | Zn | — | — [г] | [110] |
| | | pH 6,8 7 (0,01 · 0.02 А/дм²) | ≈ 100 [д] (низкий) | [111] |
| Моно- и дисахариды | Pb, амальгамы | Нейтральная, щелочная или слабокислая среда | Хороший | ]104, 112—118] |
| Глюкоза | Pb, Hg | — | — [е] | [118] |
| Глюкоза, манноза | Графит | $H_2SO_4$ (разб.) | — [ж] | [113, 119] |
| | Pb/Hg | Щелочная среда | — [з] | [113 119] |
| Маннозa | Cd | — | — [з] | [118] |
| Бензальдегид | Ni | — | — | [120] |
| | Hg (—2,0) | pH 6,0 6,5 (высокая конц. K⁺, низкая конц. альдегида) | ≈ 100 | [121] |
| Алкилбензальдегиды | — | — | 70—75 | [122] |
| 4-Метоксибензальдегид | — | — | 70—75 | [125] |
| Салициловый альдегид | Hg | $NaHCO_3$ (раств.) + $CO_2$ (под давл.) или ацетатный буфер | 93 | [123] |
| Ванилин | Hg | — | 92 | [123] |
| Пиперональ | Hg | — | 92 | [123] |



*Продолжение табл. 9.*

| Исходный альдегид | Катод (*E*, В, отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| α-Фенил-α-формилацетонитрил | Hg | LiCl, EtOH | 50—90 [и] | [21] |
| Фурфурол | Zn | pH 8,5 | 40—72 | [124] |
| | Pd/Pt | 1 н. $H_2SO_4$ (0,1 А/дм²) | 19 [к] | [125] |
| | Cd (—0,9; НВЭ) | Фосфатный буфер, pH 6 | ≈ 60 (≈ 50) [л] | [126] |

[а] Сначала отщепляется хлор. [б] При очень низких потенциалах образуется изобутиловый спирт. [в] При не слишком низких потенциалах образуется изомасляный альдегид. [г] Образуются дигидрострептомицин и дезоксидигидрострептомицин. [д] Образуется дигидрострептомицин. [е] Образуются сорбит (основной продукт) и маннит. [ж] Образуется маннит (как и из фруктозы). [з] Образуется сорбит. [и] Конечный продукт — ненасыщенный нитрил, так как соответствующий спирт неустойчив. [к] Образуются также тетрагидрофуриловый (61 %) и дигидрофуриловый (6 %) спирты и пентандиолы (13 %). [л] Образуется также гликоль (≈ 40 %).

Восстановление α-арил-α-цианоацетальдегидов приводит к неустойчивым α-арил-β-гидроксипропионитрилам, из которых путем отщепления воды образуются соответствующие ненасыщенные нитрилы [21].

Ароматические альдегиды легко восстанавливаются до соответствующих спиртов [103, 122, 123, 129—132], но в отличие от алифатических альдегидов более склонны превращаться в гликоли, в особенности на катодах с высоким перенапряжением водорода в гальваностатических условиях. В 5 %-й спиртовой серной кислоте на платине, никеле и меди спирты являются главными продуктами восстановления; выход спиртов уменьшается с увеличением температуры. Бензальдегид на ртути количественно может быть превращен в бензиловый спирт [121].

Карбонильная группа гетероциклических альдегидов легко восстанавливается до спиртовой, однако в кислой среде реакция осложняется процессами осмоления, например в случае фурфурола. Гетероциклические альдегиды чаще, чем алифатические и ароматические, существуют в невосстанавливающейся гидратированной *гем*-диольной форме, особенно в кислой среде. В сильнощелочных средах эти альдегиды восстанавливаются до гликолей.

Кетоны в аналогичных условиях восстанавливаются до вторичных спиртов (уравнение 9.5). Характерные примеры приведены в табл. 9.2.

$$RR'C{=}O + 2e + 2H^+ \longrightarrow RR'CHOH \qquad (9.5)$$

Восстановление ацетона изучалось особенно интенсивно [82, 97, 135, 138, 146, 163—168]. В кислой среде на ртути и платине

*Таблица 92. Восстановление кетонов до вторичных спиртов*

| Кетон | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Ацетон | Hg (−1,2) | 1 н. $H_2SO_4$ | (71) | [82] |
| | Ir (+0,1; обр. ВЭ) | 1 н. $H_2SO_4$ | (80) | [133] |
| Бутанон 2 | Pb | $NaHCO_3$ | Высокий | [134] |
| | Pb | Кислая среда | — [а] | [135] |
| | Zn | Щелочная среда | — | [136, 137] |
| | Cu | Пиридин, ДМФА или AlkOH (0,25 А/дм², 1—15 МПа) | ≈ 90 | [107] |
| Пентанон-2 | Pb [б] | — | — | [138] |
| Пентанон-3 | Pb [б] | — | — | [138] |
| | Zn | Щелочная среда | Высокий | [137] |
| Гексанон 3 | Pb [б] | — | — | [138, 139] |
| Пинаколин | Zn | Щелочная среда | Высокий | [137] |
| | Cd | Кислая среда | Низкий | [140] |
| 4-Гидрокси-3-метилпентанон-2 | — | — | 66 | [141] |
| 4 Диметиламинобутанон-2 | — | — | 62,5 | [142] |
| β-Аминокетоны | — | Кислая среда | — | [143] |
| Ментон | — | — | — | [144, 145] |
| Камфора | — | — | — [в] | [146] |
| Камфаноновая кислота | Hg | — | — [г] | [147, 148] |
| Оксокамфороновая кислота | — | — | — [д] | [148] |
| Фенилглиоксиловая кислота | Hg | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | — | [149] |
| Циклогексанон | Zn, Pb, Tl | Щелочная среда | Высокий | [137] |
| | Cu | Пиридин, ДМФА или AlkOH; 0,25 А/дм², 1—15 МПа | — | [107] |
| 2-Метилциклогексанон | Hg, Pb | — | — [е] | [150] |
| | Cu | — | — [ж] | [150] |
| | Ni | — | — [з] | [150] |
| | Hg | MeOH, $H_2O$, кислая или щелочная среда | 46—47 [и] | [92] |
| 2,6-Диметилциклогексанон | Hg, Pb | — | — [к] | [150] |
| Адамантандион | Hg | ДМФА, $H_2O$ (10 %), $Et_4NBr$ | — | [151] |
| Норадамантандион-2,6 | Hg | ДМФА, $H_2O$ (10 %), $Et_4NBr$ | — | [151] |
| Ацетофенон | Ni Ренея | — | 73 | [152] |
| | Cu | Пиридин, ДМФА или AlkOH, 0,25 А/дм², 1—15 МПа | ≈ 90 | [107] |
| | Hg (−2,1; отн. $Hg/Hg_2SO_4$) | Ацетатный буфер, MeOH | ≈ 60 | [89] |



*Продолжение табл. 92*

| Кетон | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 2-Анилино-2-фенилацетофенон | Hg | 50 %-й MeOH, pH > 4 | Высокий | [153] |
| α-Трифторацетофенон | Hg; > −1,5 В | MeCN, $Et_4NClO_4$ | Высокий | [154] |
| α-Метилдезоксибензоин | Hg | pH 8 | 92 [л] | [155] |
| Бензофенон | Hg | Кислая среда | — | [135] |
| | Hg | KOAc (0,02 А/дм², 80—85 °С) | 97 | [156] |
| | Cu | Пиридин, ДМФА, PrOH (0,25 А/дм², 1—15 МПа) | ≈ 90 | [107] |
| *п,п'* Диметиламинобензофенон | — | Кислая среда | — | [157] |
| *о*-Нитробензофенон | Pb | Щелочная среда | 86 [м] | [158] |
| 2 Ацетилпиридин | Hg; −0,8 | Ацетатный буфер, EtOH | (73—80) | [159] |
| | Hg; −1,1 | — | 48 | [160] |
| 3-Ацетилпиридин | Hg (−1,35) | Ацетатный буфер, EtOH | 72 | [160] |
| 4-Ацетилпиридин | Hg (−1,0) | — | 40 | [160] |
| 3 Метил-4-фенилпиразолинон-4 | — | NaOAc, $NaHSO_4$ | 46 | [161] |
| 1-Метил 2-этилпиридон-3 | — | — | 10 | [143] |
| 2-Бензоилтиофен | Hg | MeCN, PhOH | 83 | [162] |

[а] Образуется также пинакон. [б] Электролитически осажденный. [в] Образуются борнеол и изоборнеол. [г] Образуется смесь изомеров. [д] Образующаяся гидроксикислота лактонизуется. [е] Образуется *транс*-изомер. [ж] Образуется *цис*-изомер. [з] Образуется смесь изомеров с преобладанием *транс*-изомера. [и] Соотношение изомеров зависит от плотности тока и других факторов. [к] Образуется один изомер. [л] Образуется *эритро*-1,2 дифенилпропанол 1. [м] Образуется 3-фенилбензоизоксазолин.

выходы по току при образовании изопропилового спирта достигают 25—71 %; в качестве побочных продуктов почти всегда образуются пинакон, пропан и металлорганические соединения. В щелочной среде на тех же электродах пропан и металлорганические соединения не образуются [163, 165, 169], но выход пинакона увеличивается [170]. Удовлетворительные выходы изопропилового спирта получены на цинке и кадмии в растворе ацетата натрия [135, 171], на цинке в смеси ацетата и тетрабората [172] и на ртути в смеси хлорида и сульфата натрия [165].

Восстановление ацетона до спирта протекает и на каталитически активных металлах. На платине в 6 н. серной кислоте восстановление сопровождается образованием пропана, особенно при малых плотностях тока и на свежеактивированном анодной поляризацией электроде [173]. На никель-алюминиевых сплавах может быть получен изопропиловый спирт с выходами до 98 % по веществу и до 93 % по току при плотностях тока до 20 А/дм² [174].

Восстановлению ацетона до изопропилового спирта в гальваностатическом режиме электролиза благоприятствуют: обычная температура, высокие плотности тока и, согласно некоторым данным [175, 176], органические растворители. В тех случаях, когда образующийся спирт сам способен восстанавливаться, необходим потенциостатический режим [177, 178].

Следует отметить, что не способные к восстановлению заместители в молекуле кетона не мешают восстановлению карбонильной группы; примерами могут служить восстановление 4-гидрокси-3-метилпентаиона-2 [141] и 4-диметиламинобутанона-2 [142]. Циклические β-оксонитрилы гладко превращаются в β-гидроксинитрилы, однако при наличии в α-положении алкильных заместителей возможен разрыв связи углерод -азот [179]. Разрыв этой связи протекает также в 2-амино-2-фенилацетофеноне в кислой (но не щелочной) среде [153]. В α-аминокетонах разрыв связи углерод—азот происходит только при наличии сопряженной ароматической системы, но не в случае соответствующих алициклических соединений [141] (ср. гл. 22).

Алкилароматические и ароматические кетоны легко образуют гидродимеры (см. разд. 9.3), но часто могут быть количественно восстановлены до спиртов. Для этой цели следует использовать либо катоды с низким перенапряжением водорода в гальваностатическом режиме, либо электролиз при постоянном потенциале.

При восстановлении замещенных кетонов может восстанавливаться и заместитель, а конечный продукт может образовываться в результате последующей реакции (см. разд. 8.3). Так, 2-нитробензофенон превращается в 3-фенилбензизоксазолин — продукт внутримолекулярной циклизации (с отщеплением воды) промежуточного 2-гидроксиламинодифенилметанола [158].

Восстановление соединений с двумя соседними карбонильными группами характеризуется рядом особенностей. Так, электровосстановление метилглиоксаля на ртути при постоянном потенциале в буферном растворе с pH 7 приводит к гидроксиацетону, при несколько более отрицательных потенциалах — к гидроксипропаналю, а при еще более отрицательных потенциалах — к ацетону и пропандиолу-1,2 [180]. Биацетил может быть восстановлен до 3-гидроксибутанона-2, а последний в аммиачных буферных растворах — до метилэтилкетона и бутандиола-2,3 [180]. Бензил восстанавливается до стильбендиола (*цис-* и *транс-*), медленно превращающегося в бензоин [68, 181, 182]. Соотношение *цис-* и *транс-*стильбендиолов сильно зависит от потенциала, состава раствора, pH, температуры и времени [183—185]. После восстановления нингидрина были выделены соли индиола [186].

В 6-амино-2-ароилциклогексанонах сначала восстанавливается оксогруппа, связанная с ароматическим кольцом [187].

Ацетонилацетон [188], а также этил-α-бутилацетоацетат [189] наряду с нормальными продуктами восстановления (гександиолом-2,5 и 2,5- диметилтетрагидрофураном и, соответственно, этил-α-бутил-β-гидроксибутиратом) в кислой среде частично дают продукты деструкции — ацетальдегид и ацетон в первом случае и гептанои-2 и октаноны-2 и -3 во втором случае.

Стереохимия восстановления карбонильных соединений до спиртов здесь не рассматривается (см. гл. 29); упомянем лишь, что адсорбция на электроде оптически активных веществ [159, 160] или их химическое связывание с поверхностью электрода [190] обеспечивает условия для асимметрического синтеза.

### 9.3. Образование гликолей и пинаконов

Характерной чертой электровосстановления карбоинильных соединений, особенно ароматических, является легкость гидродимеризации*. Гидродимеризация идет также при использовании обычных химических восстановителей, а иногда каталитическим или фотохимическим путем. Однако вследствие того, что восстановительная способность катода изменяется непрерывно и легко контролируется, электрохимический метод во многих случаях более выгоден. Преимущества электрохимического метода особенно ярко выражены при использовании потенциостатического режима, хотя в ряде случаев гидродимеры с хорошим выходом можно получить и при гальваностатическом электролизе. Поддержание высокой концентрации исходного соединения благоприятствует восстановительной димеризации. Типичные случаи гидродимеризации альдегидов (уравнение 9.6) представлены в табл. 9.3.

$$2\ \text{—CHO} \xrightarrow{+2e+2H^+} \text{—CHOH—CHOH—} \qquad (9.6)$$

Как правило, наиболее высокие выходы гликолей и пинаконов достигаются в щелочной среде. В ряду алифатических альдегидов выходы гликолей обычно довольно высоки, причем с ростом алкильной цепи увеличивается выход по веществу, но уменьшается выход по току [102]. Невосстанавливающиеся заместители, например в глицериновом альдегиде, не мешают образованию димерного продукта.

Ароматические альдегиды (и кетоны) более склонны к гидродимеризации, чем их алифатические аналоги. Образование дифенилэтандиолов из бензальдегида и его производных исследовалось очень подробно; в потенциостатических условиях могут быть достигнуты выходы 95—97 % [91].

Типичные примеры восстановления кетонов до пинаконов (уравнение 9.7) приведены в табл. 9.4. Превращению ацетона в пинакон было посвящено большое число исследований, отчасти потому, что эту реакцию рассматривали как возможную стадию получения диметилбутадиена [138, 163—166, 169, 198,

* Перекрестное восстановительное сочетание обсуждается в гл. 20

*Таблица 93. Восстановление альдегидов до гликолей*

| Альдегид | Катод | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Формальдегид | Hg/C | $KH_2PO_4$ | 46,2 (24,9) | [191] |
| Ацетальдегид | Hg/C | $KH_2PO_4$ | 70,7 (69,6) | [191] |
| Пропионовый альдегид | Sn | pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм²) | 90 (70) | [102] |
| Валериановый альдегид | Sn | pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм²) | Хороший | [102] |
| Гептаналь | Sn | pH 9 (5—10 °C, 6 А/дм²) | Хороший | [102] |
| Глицериновый альдегид | Zn | pH 4—6 (0,04 А/дм²) | 75—80 (55—70) | [108] |
| Глиоксиловая кислота, эфиры | C, Ni, Cu, Fe, Ag, Au, Pt | - | Хороший | [14, 192] |
| Бензальдегид | Pt | 15 %-й р-р $K_2SO_4$ (0,012 А/дм²) | 50—65 [а] | [129, 130] |
| | Pt | Щелочная среда | — [б] | [129] |
| | **Pb** | Кислая среда | — [в] | [103, 130] |
| Бензальдегиды | Ni, Pt, Fe, Cu | Щелочная среда | 70—90 [г] | [130] |
| 4-Ацетамидобензальдегид | — | — | — | [193] |
| 3-Гидроксибензальдегид | — | 10 %-й NaOH | 20 | [132] |
| 4-Гидроксибензальдегид | — | — | 95,2 | [91] |
| 4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид | Pb | NaOH | 78 | [91] |
| 4-Диметиламинобензальдегид | Hg | EtOH, 10 %-й KOH | 35—38 | [194] |
| 2(4)-Метилбензальдегид | — | — | — | [122, 195, 196] |
| 2,4-Диметилбензальдегид | — | — | — | [102] |
| 3,4-Диметоксибензальдегид | — | — | — | [191] |
| 3(4)-Хлорбензальдегид | — | — | — | [122] |
| Фурфурол | Pb | Фосфатный буфер | 42—63 (≈ 48) | [124] |
| | Cd, Zn (—0,9; отн. НВЭ) | Фосфатный буфер, pH 9 (5—6 °C, 2 А/дм²) | ≈ 85 (≈ 50) | [126] |
| Селенофенкарбальдегид-2 | Hg | Кислая или щелочная среда | — [д] | [196] |
| Тиофендикарбальдегид-2,5 | Hg | EtOH, pH > 3 | — | [197] |

[а] Образуются стереоизомерные диолы [б] Образуется один изомер. [в] Побочными продуктами являются бензиловый спирт и углеводороды. [г] Аналогичные результаты получены с анисовым и салициловым альдегидами, ванилином и пиперональем [д] С частичным разложением до селена



*Таблица 94. Восстановление кетонов до пинаконов*

| Кетон | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Ацетон | Губчатый Zn | Щелочная среда (10—16 °C, 0,005 А/дм²) | 50—60 | [76, 198] |
| | Hg (—0,925; отн. обр. ВЭ) | Щелочная среда | 84 (91) | [170] |
| Бутанон-2 | Pb | Кислая среда | — | [135] |
| | Zn | Щелочная среда | 25—28 (8) | [136] |
| Циклогексанон [а] | Zn | Щелочная среда | 15 (6) | [137] |
| Тетралон | Hg | MeOH, $Me_4NCl$ | 50 | [90] |
| Димедон | Hg | — | 30—70 [б] | [199] |
| Андростендион | — [в] | — | Высокий | [200] |
| Прогестерон | — [в] | — | Высокий | [200] |
| Ацетофенон | — | — | Высокий | [201, 202] |
| | Pb, Pt | Щелочная среда | — | [129] |
| | Pt | Ацетатный буфер | — | [203, 204] |
| | Pb | Кислая среда | — | [135] |
| | Hg | 80 %-й EtOH, KOAc | 15,7 (*мезо*), 44,8 (*рац*) | [202] |
| Ацетофенон | Sn | EtOH (водн.) + KOAc | 54,2 (≈ 50) | [205] |
| | Hg/C, Cu, Zn (—1,6) | 50 %-й EtOH или 50-й ДМФА, NaOH (60—70 °C) | 80 (≈ 75) | [206] |
| | Hg | MeOH, $H_2SO_4$ | ≈ 100 [г] | [16, 207] |
| | Hg (—2,05÷÷—2,45) | MeCN, $Et_4NClO_4$ (водородный анод) | 96 | [208] |
| 2-Аминоацетофенон | Hg | 20 %-й EtOH, pH 1,5 (0,5 н. HCl) | 54 [д] | [209] |
| | Hg | 20 %-й EtOH, фосфатный буфер (или 0,1 н. KOH) | 30 [д] | [209] |
| 4-Аминоацетофенон | Hg, Sn | 1,67 н. HCl | ≈ 60 | [210, 211] |
| 4-Диметиламиноацетофенон | Hg | — | 82 | [212] |
| 3-Амино-4-метоксиацетофенон | — | Щелочная среда | 33 | [213] |
| 4-Гидроксиацетофенон | Hg | 2 н. NaOH | 77 | [194] |
| 4-Метоксиацетофенон | Hg [в] | — | — | [195] |
| 4-Ацетилбензойная кислота | — | — | 96 | [214] |
| 4-Трифторметилацетофенон | Hg [в] | — | — | [195, 215] |
| 4-Хлорацетофенон | Hg [в] | — | — | [195] |
| Трифторметилфенилкетон | Hg (—1,45) | MeCN, $LiClO_4$ + + $Et_4NClO_4$ | 35 | [154] |

*Продолжение табл. 94*

| Кетон | Катод (*E*, В; отн. нас. КЭ) | Среда (условия) | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Пропиофеноны | Hg, Cu | — | — | [195, 216] |
| 4-Аминопропиофенон | Hg | — | 57 | [212] |
| 4-Гидроксипропиофенон | Sn | Щелочная среда (1,5 5,0 А/дм²) | 90 (20) | [216, 217] |
| | Hg | 10 %-й NaOH (5—18 А/дм²) | 79,5 (48) | [217] |
| 4-Метоксипропиофенон | Hg | — | 22 | [212] |
| *n*-Диметиламинобутирофенон | Hg | — | 6—11 | [193] |
| Бензилфенилкетон | Hg [в] | Щелочная среда | — | [195] |
| Фенилциклогексилкетон | Hg | Щелочная среда | — | [195] |
| Фенил-4-фталимидоциклогексилкетон | — | — | — | [135] |
| Бензофенон | Pb, Hg | Кислая среда | — | [135, 156, 204] |
| | Cu, Fe, Ni | HOAc, $H_2SO_4$ | — | [218, 219] |
| *n*-Толилфенилкетон | — | — | — | [135] |
| 2,4-Ксилилфенилкетон | — | — | — | [135] |
| Бис(*n*-диметиламинофенил)кетон | Cu | — | — | [202] |
| Бензоин | Pb | Щелочная среда | 10 | [129] |
| 4,4′-Диметоксибензоин | Ni, Pt, Fe, Cu | Щелочная среда | — | [130] |
| 4,4′-Диизопропилбензоин | — | — | — | [130] |
| α-Нафтилфенилкетон | — | — | — | [135] |
| Фенилгликолевая кислота | Hg | ДМФА, $Et_4NClO_4$ | — | [149] |
| Ацетилпиридины | Hg | Щелочная среда | 68—98 | [194, 195, 221] |
| (Пиридил-3)этилкетон | — | — | — | [213] |
| 2-Ацетилтиофен | Sn | ДМФА (водн.), КОАс | — [г] | [221] |
| | — | — | — [е] | [222, 223] |
| 2-Бензоилтиофен | Hg | MeCN, HOAc | 68 | [162] |

[а] В аналогичных условиях циклопентанон наряду с ожидаемыми продуктами дает ненасыщенный кетон сложного строения. [б] Выделен продукт дегидратации; [г] выход зависит от концентрации и потенциала. [в] При контролируемом потенциале. [д] Выделен в виде диметоксипроизводного. [е] Образуется смесь изомеров. [ж] Выделен в виде соответствующего пинаколина.



225—228]; результаты суммированы в обзорной работе [76]. Выходы растут с увеличением атомного номера катиона щелочного металла в электролите и уменьшаются в присутствии органического растворителя. Оптимальная плотность тока зависит от природы металла электрода.

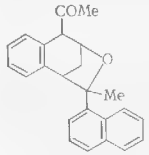
$$2\ \text{C=O} \xrightarrow{+2e\,+2H^+} \text{C(OH)—C(OH)} \qquad (9.7)$$

В одних и тех же условиях выходы пинакона уменьшаются при переходе от ацетона (60 %) к метилэтилкетону (15 %) и далее к диэтилкетону (0,6 %); в случае пинаколина выход очень мал, а метилгексилкетон вовсе не дает пинакона. По-видимому, заместители с положительным индуктивным эффектом существенно увеличивают выход димерных продуктов [135].

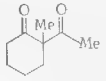
Пинаконы получены также из алициклических, алкилароматических, ароматических и гетероциклических кетонов. Очень часто выделяют не пинаконы, а продукты их перегруппировки — пинаколины [222, 223]. Обычно гликоли и пинаконы не восстанавливаются, но имеются и исключения, например бис(2-фенилиндандион-1,3) и некоторые α-замещенные (по отношению к ОН-группе) соединения [229—231]; в последнем случае восстановление может происходить вследствие диссоциации кетильных анион-радикалов, появляющихся в присутствии сильных оснований, в том числе электрогенерированных оснований.

При восстановлении смеси двух кетонов в кислой среде получены три пинакона, включая продукт смешанной гидродимеризации [193, 232, 233].

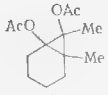
Восстановительная димеризация кетонов является перспективной реакцией и используется не только для получения простейших пинаконов, но и для синтеза сравнительно сложных молекул, в том числе стероидов [234]. При гидродимеризации 1-ацетилнафталина на ртути в спиртовом растворе КОН вместо ожидаемого пинакона образуется соединение (3) [235]. При химическом восстановлении 9-ароил- или 9-ацилантраценов возможно сочетание по положениям 10 и 10′ [236].



(3)



(4)

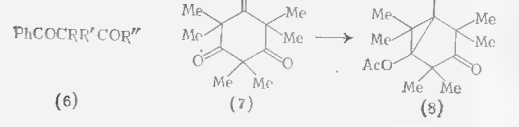


(5)

Интересная информация о влиянии геометрии молекул на направление реакции получена при исследовании восстановления

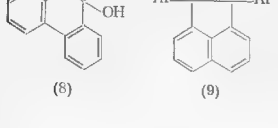
дикетонов, которые могут образовывать продукты внутри- и межмолекулярного сочетания. Так, после восстановления кетона (4) в тетрагидрофуране, содержащем тетрафторборат трибутилэтиламмония и уксусный ангидрид, был выделен циклопропандиол [в виде диацетата (5)] [237].

1,3-Дикетоны (6; $R=R'=Me$, $R''=Ph$, $R=H$, $R'=Me$, $R''=Ph$; $R=R'=R''=Me$; $R=R''=Me$, $R'=CH_2Ph$) превращаются в замещенные циклопропандиолы-1,2 с выходом до 80—95 % [238, 239]. Аналогично ведет себя трион (7) (уравнение 9.8). Бицикло[3.3.1]нонандионы-2,6 и -3,7 восстанавливаются с образованием соответственно дигидроксибрексана или дигидроксинорадамантана [151].




(6) (7) (8) (9.8)

Циклические гликоли (8) и (9) были получены [240] из 2,2′-диароилбифенилов и 1,8-диароилнафталинов соответственно; восстановление проводили на ртутном катоде в водном или спиртовом растворе гидроксида натрия или калия. Дикетон (10а) дает циклический гликоль или образующийся из него кетон как в водных, так и в апротонных растворах, тогда как из кетона (10б) образуются, по-видимому, полимерные гликоли [240].

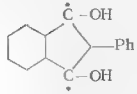



(8) (9)

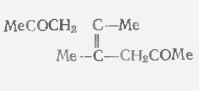
$ArCO(CH_2)_nCOAr$

(10) $n=3$ (а); 4, 5 (б)

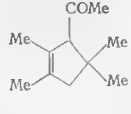
При восстановлении 2-фенилиндандиона-1,3 в кислой среде образуется не мостиковый гликоль, а стабильный бирадикал (11) [46]. Восстановление ацетилацетона в разбавленной хлороводородной кислоте приводит к 3-гидрокси-3 метилбутанону-2 и 3-метилбутаноину-2, а также соединениям (12) и (13). Оба метилбутанона образуются в результате внутримолекулярной пинаколиновой перегруппировки промежуточного циклопропандиола, в то время как соединения (12) и (13) образуются путем меж- и внутримолекулярной пинаколиновой перегруппировки. Были найдены также следы дурола — продукта межмолекулярной пинаколиновой перегруппировки [181]. В иных условиях возможно образование других продуктов [241, 242].




(11)



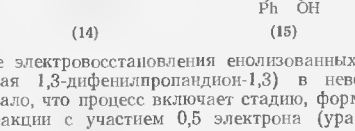

(12)




(13)

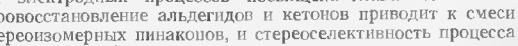
Изомасляный альдегид в апротонной среде превращается в 2,6-диизопропил-5,5-диметил-1,3-диоксанол-4 [243]. Пропаналь в фосфатном буфере (pH 11,0—11,5) дает, по-видимому, альдоль, который затем восстанавливается в 2-метилпентандиол-1,3 (выход по веществу 78,7 %, выход по току 40,4 % при плотности тока 6 А/дм²) [128].

Макроэлектролиз 1,3-дифенилпропандиона-1,3 при —1,15 В при pH 4,2 приводит к гликолю (14), образующемуся при участии только одной из двух карбонильных групп; при —1,50 В получается смесь изомеров соединения (15), в образовании которых участвуют обе карбонильные группы [244].




(14) (15)

Изучение электровосстановления енолизованных 1,3-дикетонов (включая 1,3-дифенилпропандион-1,3) в неводной среде [245] показало, что процесс включает стадию, формально отвечающую реакции с участием 0,5 электрона (уравнение 9.9). Енолизованные дикетоны являются донорами протонов для промежуточных анион-радикалов. Аналогичное исследование выполнено с циклогександионами [246].




(9.9)

Стереохимические данные, относящиеся к восстановлению до пинаконов, будут рассмотрены очень кратко, поскольку стереохимии электродных процессов посвящена глава 29. Обычно электровосстановление альдегидов и кетонов приводит к смеси диастереоизомерных пинаконов, и стереоселективность процесса довольно низка. Нет полной уверенности в том, что при восстановлении бензальдегида в щелочной среде [129, 130, 247] образуется только один изомер дифенилэтандиола. Отмечены случаи преимущественного образования одного изомера (по-види-

*мезо*-формы) при восстановлении ванилина и 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида [248]. Было показано, что вопреки более ранним сообщениям [91, 249] восстановление *п*-гидроксибензальдегида приводит к продукту гидродимеризации с соотношением *рац*/*мезо* = 0,77—0,94 [250]; возможно, что это сообщение стимулирует тщательную проверку накопленных данных.

В случае *п*-диметиламинобензальдегида при общем выходе гидродимера, равном 97 %, на долю высокоплавкой формы приходится 39 %, а на долю низкоплавкой — 58 % [194]. Гидродимеры, полученные из вератрового альдегида и *п*-метилбензальдегида, представляют собой примерно эквимольные смеси *рац*- и *мезо*-форм [197]. Из тиофендикарбальдегида-2,5 была получена смесь изомеров с соотношением *рац* : *мезо* = 3 : 7 [162]. Смесь изомеров была получена также из 2-бензоилтиофена [162]. Найдено, что отношения *рац*/*мезо* для 2,3-дифенилбутандиолов-2,3, полученных электровосстановлением 7-$^{14}$С-ацетофенона на ртутном, оловянном и медном катодах, составляют 2,5—3,2 для реакции в щелочной среде и 0,9—1,4 — в кислой [202]. Было исследовано влияние различных факторов на соотношение изомеров [251]. Наивысшее соотношение, равное 19, было достигнуто при восстановлении на ртути в сухом диметилформамиде, содержащем $Bu_4NClO_4$ (0,1 моль/л) и $LiClO_4$ (0,01 моль/л) [252]. Природа электролита и растворителя оказывает сильное влияние на соотношение *рац*- и *мезо*-изомеров, отчасти вследствие изменения условий образования ионных пар с участием промежуточных ион-радикалов и анионов [90, 253].

Асимметрическая индукция наблюдается при восстановлении в хиральной среде [смесь оптически активного 1,4-бис(диметиламино)-2,3-диметоксибутана и метанола] [254].

### 9.4. Образование углеводородов

Карбонильная группа альдегидов и, особенно, кетонов часто может быть электрохимически восстановлена до метиленовой группы (уравнение 9.10) с довольно высокими выходами [255]. Как правило, углеводороды образуются в кислой среде (серная кислота). Характерные примеры представлены в табл. 9.5

$$\rangle C{=}O + 4e + 4H^+ \longrightarrow \rangle CH_2 \qquad (9.10)$$

Довольно большое число исследований посвящено восстановлению ацетона до пропана. В добавление к приведенным в табл. 9.5 данным следует указать, что при использовании разных металлов при одном и том же потенциале выходы пропана изменяются в широких пределах, в то время как общий выход по току продуктов восстановления меняется не более чем в два раза: выходы по веществу и по току равны соответственно 2,2 и 73 (Hg), 25,2 и 86 (Pb), 100 и 90 (Cd), 97 и 88 (Zn) и 100 и 45 % (Al). Выход пропана увеличивается с ростом катодного



*Таблица 9.5. Восстановление карбонильных соединений до углеводородов*

| Исходное соединение | Катод (*E*, В, отн. НВЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Формальдегид | Cu, Ag | — | Низкий | [101] |
| Ацетальдегид | Cu, Ag | — | Низкий | [101] |
| | Pt/Pt (— 0,06) | 1 н. $HClO_4$ | Высокий | [127] |
| Пропионовый альдегид | Cd | — | — | [103] |
| | Pt/Pt (—0,06) | 1 н. $HClO_4$ | Высокий | [127] |
| Изомасляный альдегид | Pb | — | До 40 | [105] |
| Валериановый альдегид | Cd, Pb, Zn | — | 13 [а] | [106] |
| Энантовый альдегид | Cd | — | — [а] | [103] |
| Бензальдегид | — | — | — | [106, 130] |
| Алкилбензальдегиды | — | — | — | [103, 130] |
| 4-Гидроксибензальдегид | Zn, Cd | — | — | [123] |
| 4-Диметиламинобензальдегид | — | — | — | [256] |
| 4-Хлорбензальдегид | Cu | — | — | [130] |
| Анисовый альдегид | — | — | — | [130, 131] |
| Салициловый альдегид | Zn | — | — | [123] |
| Протокатеховый альдегид | Cd | — | — | [103] |
| Ванилин | Cd | — | — | [103] |
| Пиперональ | Cd, Zn | — | — | [103, 123] |
| Фурфурол | Zn | — | 6 | [124] |
| Ацетон | Cd | — | 100 | [93, 97, 103, 171] |
| | Pt [б] | — | — | [173] |
| | Pt (+ 0,1) | 1 н. $H_2SO_4$ | (91) | [133] |
| | Zn, Zn/Hg, Al | — | Высокий | [93, 97] |
| | Pb, Hg | — | 25 | [93, 97, 171] |
| | Sn, Ag | — | Очень низкий | [97] |
| Бутанон-2 | Cd | — | — | [171] |
| | Zn | — | — | [257] |
| Пентанон-2 | Cd-Bi | — | — | [258] |
| | Cd | $H_2SO_4$ | ⩽75 | [106] |
| | Zn | $H_2SO_4$ | 60 | [106] |
| | Pb | $H_2SO_4$ | 17 | [106] |
| | Hg | $H_2SO_4$ | 20 | [106] |
| | Zn, Pb, Hg | HOAc | 0 | [259] |
| Пентанон-3 | Cd | — | 70 | [171] |
| Пиналолин | Cd | — | 83,5 | [140] |
| 5-Метилгексанон-2 | Cd | $H_2SO_4$ | 83,5 | [250] |
| 1-Гидроксипентанон-4 | Cd | $H_2SO_4$ | 50 | [236] |
| 2-Гидрокси-2-метилпентанон-4 | Pb | $H_2SO_4$ | — | [261] |
| Ацетофенон | Pt, Pd, Bi | — | Высокий | [262] |
| Бензофенон | — | — | Высокий | [135, 205 263] |
| Замещенные бензилфенилкетоны | Zn/Hg | $H_2SO_4$ | 50—90 | [123, 263] |
| Бензоин | — | — | — | [283] |
| Дезоксибензоин | — | — | — | [263] |

*Продолжение табл. 9.5*

| Исходное соединение | Катод ($E$, В; отн. НВЭ) | Среда | Выход по веществу (выход по току), % | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 1-Ацетилнафталин | — | Кислая среда | — | [264] |
| α-Нафтилфенилкетон | Zn/Hg | — | — | [263] |
| 1-Метил-2-этилпиперидон-3 | Cu, Pb, Cd | $H_2SO_4$ | — [в] | [236] |
| 2-Алкил-2-гидрокси-1-метилпирролидиноны-5 | — | — | — | [265] |
| 3-(Диметиламиноэтил)-хинолизидинон-4 | — | — | 40 | [236] |

[а] Выход углеводорода увеличивается с ростом температуры и плотности тока.
[б] На электроде, подвергнутом анодной поляризации, образуется только пропан.
[в] В зависимости от температуры образуются 1-метил-2 пропилпирролин, 3-гидрокси 1-метил 2-этилпиперидин и *N* метилгептиламин в различных соотношениях.

потенциала. На кадмии выход пропана сильно увеличивается при освещении [93].

Некоторые ароматические кетоны могут быть восстановлены в две стадии сначала до пинаконов, а затем при более отрицательных потенциалах — до углеводородов (с разрывом связей С—О и центральной связи С—С) [231]. Способность ряда вторичных спиртов (бензгидрола, 1-бифенилилэтанола и т. д.) восстанавливаться в апротонных растворах открывает возможность прямого восстановления соответствующих кетонов до углеводородов [177].

Оксогруппы эфиров оксокислот также могут быть превращены в метиленовые группы с одновременным отщеплением алкоксигруппы. Не совсем ясно, всегда ли при этом происходит тафелевская перегруппировка: перемещение ацетильной группы к атому углерода карбоксигруппы. Так, при восстановлении этилацетоацетата получен бутан [266], при восстановлении этил-2-этилацетоацетата — *н*-гексан, а не метилпентан [267]. 2-Бензил-2-метилацетоуксусный эфир дает 3-метилпентилбензол [266—268]. Продукт восстановления этил-2-бензилацетоацетата рассматривался то как 2-бензилбутан [269], то как 1-*н*-бутил-4-метилбензол [267], то как *н*-пентилбензол [267, 270]. На свинце и кадмии в водно-спиртовой серной кислоте при повышенных температурах восстанавливаются 2-пропил-, 2-изопропил-, 2-*н*-бутил-, 2-изобутил-, 2-*втор*-бутил- и 2,2-диэтилацетоуксусные эфиры и метиловые эфиры 2-метил-, 2-пропил- и 2-изопропил-2-метилацетоуксусной кислоты [266, 267, 270]; выходы углеводородов достигают 50 %

Восстановление этил-2-бутилацетоацетата приводит к продукту тафелевской перегруппировки — *н*-октану, однако этот



путь практически непригоден для получения производных циклогептана или циклооктана соответственно из оксо- и диоксокарбэтоксициклогексанов [189].

В тех же условиях восстановлением диэтилового эфира 2,3-диацетилянтарной кислоты получен диэтиловый эфир 2,3-диэтилянтарной кислоты [266]. При восстановлении *N*-метиламида 3-оксооктановой кислоты на свинцовом катоде в серной кислоте образуются *N*-метиламид деканової кислоты (выход 43,5 %) и *N*-метил-*н*-октиламин (выход 12,1 %), а также 1-метил-2-*н*-пропилпиперидон (6,8 %) и *N*-метилконинн [271].

Оксогруппа алициклических соединений, в том числе стероидов, также может быть восстановлена до метиленовой группы. Например, из ментона в сернокислой среде образуется ментан с выходами ≈50 % (Pb, Sn) и ≈90 % (Cd, Hg) [145, 263, 272, 273]. Оксогруппы 17β-гидрокси-5α-андростанона-3, метилового эфира $\Delta^{1,3,5(10)}$-3-гидроксиэстратриенона-17, ацетата 3β-гидрокси-17α,20;20,21-бис(метилендиокси)-$\Delta^5$-прегненона-20 восстанавливаются на свинцовом катоде в водно-диоксановом растворе серной кислоты; выходы продуктов восстановления составляют 85—97 %. Этим методом удается ввести дейтерий в положения 17, 19 и 20 стероидов, что с трудом достигается обычными методами [274].

Восстановление карбонильной группы до метиленовой часто сопровождается образованием побочных продуктов, в том числе ненасыщенных углеводородов. Выходы их малы, и эти реакции не имеют препаративного значения. Так, при восстановлении изомасляного альдегида образуется изобутен [105], при восстановлении пинаколина — 2,3-диметилбутен-2 [140], бензальдегида [130] и бензоина [263] — стильбен; при восстановлении замещенных бензальдегидов образуются соответствующие замещенные стильбены [130, 131].

Преимущества электрохимического восстановления карбонильной группы до метиленовой могут сказываться только в конкретных случаях, поскольку существуют дешевые «химические» методы (например, восстановление по Клемменсену, реакция Кижнера — Вольфа — Хуанг-Минлона). Однако при восстановлении амидов и лактамов электрохимический метод имеет определенное преимущество.

### 9.5. Образование металлорганических соединений

Очень часто при восстановлении карбонилсодержащих соединений на ртутном, свинцовом и некоторых других катодах в кислой среде образуются металлорганические соединения. Выходы этих соединений могут достигать 40 %, но пока не удалось найти условий, при которых образование металлорганических соединений было бы главной реакцией. Подробнее эти реакции обсуждаются в гл. 19.

### 9.6. Восстановительное сочетание

Этому вопросу посвящена отдельная глава, поэтому здесь будут лишь кратко упомянуты реакции, осуществленные в последние годы. Ацетон дает продукты восстановительного сочетания с октеном-1 и другими неактивированными олефинами [275, 276], галогенэтиленами [277], эфирами и нитрилами α,β-ненасыщенных кислот [276, 278]. Эта реакция является общей для алифатических и алициклических кетонов [276, 279, 280]. Восстановление алифатических кетонов в присутствии аммиака приводит к аминам [281, 282]. Альдегиды в присутствии ненасыщенных кислот, их эфиров и нитрилов превращаются в γ-гидроксикислоты, обычно переходящие в лактоны, и γ-гидроксинитрилы [283—285]. Ацетофенон в диметилформамиде в присутствии $CO_2$ дает 1-фенилмолочную кислоту [286], бензофенон с уксусным ангидридом в ацетонитриле образует (1,1-дифенил-2-оксопропил)ацетат [259]. В абсолютном ацетонитриле восстановление ацетофенона приводит к 3-фенилбутиронитрилу и 3-метил-3-фенилглутаронитрилу; аналогично ведут себя бензальдегид и бензофенон [287]. Алифатические альдегиды в водных или метанольных растворах дают с цианамидом замещенные параконовые кислоты и 2-иминооксазолидины [285], а ацетон с дицианидиамидом — 2,4-диимино-5,5-диметилоксазолидин [288]. 4-Имино-5,6-диметилоксазолидинон-2 получен из ацетона и цианомочевины [289]. Восстановление ароматических α-дикетонов в присутствии алкилгалогенидов или алкилтозилатов приводит к ненасыщенным диэфирам [290]. Почти все упомянутые реакции осуществлялись в кислых водных или апротонных растворах.

### 9.7. Строение карбонильных соединений и условия восстановления

В случае алифатических альдегидов RCHO (R = Alk) увеличение размера алкильной группы существенно усиливает тенденцию к образованию гликолей. У алифатических кетонов $R_2CO$ увеличение размера алкильной группы резко снижает выход димерных продуктов восстановления. Неясно, оказывают ли при этом решающее влияние стерические препятствия, роль которых кажется очевидной в случае ионного механизма гидродимеризации ввиду большого различия размеров конкурирующих реагентов — органических молекул и доноров протона. Симметричные кетоны образуют амины с бо́льшим выходом, чем асимметричные; выходы уменьшаются с ростом длины цепи.

В ариламиноциклогексанонах первой восстанавливается ароматическая оксогруппа.

Ароматические альдегиды ArCHO, алкилароматические RCOAr и ароматические $Ar_2CO$ кетоны не отличаются друг от друга по склонности к образованию гидродимеров, которая у



этой группы соединений много выше, чем у алифатических. Не проявляются и стерические препятствия, поскольку в этих случаях промежуточные частицы имеют достаточно большие времена жизни

Потенциалы полуволны восстановления всех карбонильных соединений становятся менее отрицательными при введении электроотрицательных заместителей. Эти эффекты могут быть количественно описаны с помощью уравнений Гаммета, Тафта и Юкава — Цуно с учетом стерических факторов. Следует помнить, что многие электроноакцепторные заместители в α- или в *пара*-положении удаляются или восстанавливаются раньше, чем восстанавливается карбонильная группа

Аутопротонирование является причиной более легкого восстановления 2-гидроксиацетофенона по сравнению с самим ацетофеноном [291].

В водных растворах на катодах из металлов, хорошо адсорбирующих водород, карбонильные соединения могут восстанавливаться до углеводородов, причем этот процесс часто сопровождается деструкцией; предварительная активация (например, анодно-катодная поляризация), малые плотности тока и кислая среда благоприятствуют образованию углеводородов. Снижение активности электрода (например, в ходе длительного электролиза), увеличение плотности тока, использование щелочных или апротонных растворов благоприятствуют восстановлению карбонильных соединений до спиртов. Выходы по току существенно больше на металлах с высоким перенапряжением водорода.

Во многих случаях четко проявляется электрокаталитический характер процесса, так как в пределах одной и той же группы металлов с высоким перенапряжением водорода довольно значительно колеблются выходы спиртов и пинаконов. Одному из этих двух конкурирующих процессов, а именно образованию пинакона, обычно благоприятствуют высокие концентрации исходного соединения и фонового электролита, щелочная среда, слегка повышенная температура. Повышение плотности тока благоприятствует протеканию реакций сочетания до определенного предела вследствие сдвига потенциала к более отрицательным значениям, при которых идет образование спирта. В неводных растворах повышению выхода пинакона благоприятствует наличие иона лития, с которым легко образуются ионные пары.

Селективность процесса восстановления существенно повышается при проведении его в потенциостатических условиях.

### 9.8. Производные карбонильных соединений *

Соединения, содержащие двойную связь углерод—азот, в определенных условиях обычно могут быть восстановлены

* Этот раздел написан Х. Лундом

электрохимически. Азометиновая группа, как правило, восстанавливается легче, чем соответствующая карбонильная группа, хотя в некоторых случаях в доступной области потенциалов способна восстанавливаться только протонированная форма азометинового соединения.

В данном разделе рассматривается электрохимическое поведение азометиновых соединений общей формулы $RR'C{=}NYR''$, где Y — H, $CR'''_2$, $NR'''$ или O. Если Y — $CR'''_2$ или H, то такие соединения можно рассматривать как производные аммиака, а если Y—$NR'''$ или O, такой азометин можно считать производным соответственно гидразина или гидроксиламина. В дальнейшем мы будем придерживаться именно такой классификации. Ссылки на работы по электрохимии азометиновых соединений, опубликованные до 1968 г., можно найти в обзоре [292].

### 9.8.1. Производные аммиака

Основания Шиффа и другие имины полярографически активны в широком интервале значений pH [282, 292—298], но так как равновесие реакции между карбонильными соединением и аммиаком (или амином) (уравнение 9.11) обычно сильно смещено влево, то при проведении исследования в водных растворах необходимо учитывать гидролиз имина, который в этих условиях протекает довольно легко. Препаративный электролиз может быть осуществлен только в том случае, если эта реакция сказывается незначительно или если амин присутствует в большом избытке.

$$\rangle C{=}O + HNRR' \rightleftharpoons \rangle C(OH)NRR' \xrightleftharpoons[-H_2O]{H^+} \rangle C{=}\overset{+}{N}RR' \qquad (9.11)$$

Введение большого избытка аммиака было использовано при полярографическом определении несопряженных кетонов [293, 294, 298]. Так как имин восстанавливается легче, чем кетон, то электролиз смеси кетона (например, циклогексанона) и амина (например, метиламина) при потенциале, когда возможно восстановление только имина, но не кетона, приводит с высоким выходом к замещенному амину (в данном случае к метилциклогексиламину) [295]. Показано также [300], что замещенные амины могут быть получены при электролизе смеси разнообразных кетонов и аминов (в том числе и вторичных). Этот метод был использован для синтеза аминокислот путем восстановительного аминирования α-оксокислот [299]

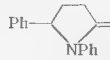
Хотя лишь немногие имины стабильны в водных растворах [301, 302], иногда все же удается получить амин при электровосстановлении в холодной 50 %-й серной кислоте на свинцовом катоде [303, 304]. Однако в большинстве случаев предпочтительно проводить восстановление в неводных растворителях.



При восстановлении в кислом водном растворе [282, 295] или в неводном растворе [305, 306] на полярограммах некоторых ароматических оснований Шиффа имеются две одноэлектронные волны. Восстановление при потенциалах первой из них приводит к радикалу, который может либо димеризоваться, либо восстанавливаться далее при более отрицательном потенциале. Выход димерного продукта зависит от ряда факторов, например от наличия доноров протонов, природы фонового электролита, материала катода и концентрации шиффова основания [307].

Реакция гидродимеризации была изучена в ацетонитриле [309, 310, 312] на примере иммониевых солей и енаминов [313]. Выбор в качестве объектов исследования этих соединений, а не иминов был обусловлен стремлением избежать осложнений, связанных с кислотно-основными реакциями. Восстановление катионов иммония в ацетонитриле в зависимости от природы заместителя при атоме углерода приводит к стабильному свободному радикалу или сопровождается реакцией гидродимеризации. Для некоторых из исследованных иммониевых солей при более отрицательных потенциалах наблюдается вторая волна [308]. Удалось показать, что реакция восстановительного сочетания имеет чисто радикальный характер, а в ряде случаев методами вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и циклической вольтамперометрии были определены константы скорости этой реакции. При исследовании методом ЭПР умеренно стабильных радикалов был использован метод их непрямого электрохимического генерирования путем смешения в проточной системе непосредственно перед входом в резонатор растворов катиона иммония и соответствующего радикала, полученного в результате электролиза [311].

Возможны также и реакции перекрестного сочетания. В частности, восстановление бензилиденанилина в акрилонитриле дает смесь, содержащую 1,5-дифенилпирролидон-2 (**16**) и ряд других продуктов [314].



**(16)**

Восстановление шиффовых оснований в присутствии алкилирующих агентов приводит к алкилированным продуктам [315—318]. Этот метод был использован для получения некоторых аминокислот [318]. Другим методом получения аминокислот может служить восстановительное карбоксилирование азометиновых соединений [319, 320].

Электрохимическое окисление шиффовых оснований, например замещенных бензилиденанилинов, в апротонных средах приводит на первой стадии к образованию катион-радикала [321—323]. Электросинтез гетероциклических соединений на основе этой реакции рассмотрен в гл. 18. Электрохимическое окисление кетиминов в водном этаноле, содержащем в качестве

фонового электролита галогениды щелочных металлов, дает кетазины [324], тогда как окисление енаминов в метаноле приводит к метоксилированным продуктам [325].

### 9.8.2. Производные гидразина

Электрохимическое поведение гидразинов, азинов и других производных гидразина осложнено возможностью таутомерных превращений; при этом могут образоваться три таутомерные формы (17)—(19). Основной формой является гидразон (18); как в кислых, так и в нейтральных растворах не были обнаружены ни азо-(17), ни енгидразиниая (19) формы. Однако в щелочном растворе, как показало исследование с использованием трития [327], происходит обмен как атома водорода группы —CH=N—, так и атома водорода при α-атоме углерода, что свидетельствует о присутствии форм (17) и (19). Константа равновесия реакции бензилазобензол ⇄ фенилгидразон бензальдегида в 0,1 *М* растворе КОН в метаноле составляет $\approx 10^8$, тогда как для моноалкилгидразонов алифатических карбонильных соединений доля азоформы в равновесной смеси более высока. Так, равновесное содержание азоформы для пропилгидразона ацетальдегида в *трет*-бутиловом спирте, содержащем *трет*-бутоксид калия (0,2 моль/л), при 100 °С составляет 3,7 % [328].

$$RCH_2{-}CH_2N{=}NR' \rightleftarrows RCH_2CH\ NNR' \rightleftarrows RCH{=}CHNHNR'$$
(17) (18) (19)

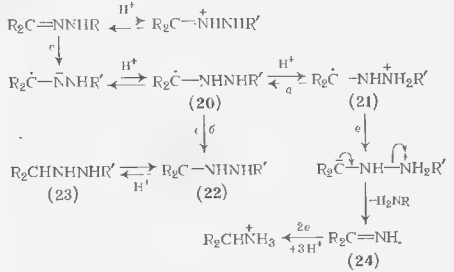
Восстановление различных таутомерных форм может происходить при различных потенциалах; следовательно, удаление путем восстановления одной из этих форм будет сопровождаться непрерывным образованием более легко восстанавливающегося таутомера. Таким образом, для электродной реакции существенное значение имеет скорость образования восстанавливающегося таутомера.

**Азины.** В слабокислых растворах бензальдегидазии восстанавливается в результате шестиэлектронного процесса до бензиламина [348], тогда как в щелочном растворе в результате его двухэлектронного восстановления образуется бензилгидразон бензальдегида [295]. Четырехэлектронное восстановление бензилгидразона бензальдегида в кислой среде протекает при потенциалах, лишь немного менее отрицательных, чем потенциал восстановления бензальдегидазина. В связи с этим неясно, является ли бензилгидразон бензальдегида промежуточным продуктом при восстановлении данного азина в кислой среде или же на первой стадии этого процесса происходит расщепление центральной связи азот—азот.

По данным циклической вольтамперометрии в апротонной среде (ДМФА) восстановление бензальдегидазина протекает в две одноэлектронные стадии. Препаративное восстановление этого азина в присутствии алкилирующего агента приводит к образованию бисгидразонов (уравнение 9.12) в результате реакции гидродимеризации [332]. Бисгидразоны в свою очередь могут реагировать с альдегидами, давая имидазолидины [329].

$$2PhCH{=}NN{=}CHPh \xrightarrow[2RX]{2e} \longrightarrow PhCH{=}NN(R)CH(Ph)-CH(Ph)N(R)N{=}CHPh + PhCH{=}NN(R)CHR-Ph \quad (9.12)$$

**Гидразоны.** В кислой среде фенилгидразоны, как правило, подвергаются четырехэлектронному восстановлению, приводящему к образованию анилина и другого амина. В щелочном растворе восстанавливаются только фенилгидразоны α,β-ненасыщенных альдегидов; при этом в результате двухэлектронного восстановления образуются фенилгидразоны соответствующих насыщенных альдегидов [295]. Предполагаемые пути восстановления [295, 330] в водном растворе приведены на схеме (9.13).




(9.13)

$H^+$ – донор протонов

Данные полярографии позволяют предположить, что в кислой среде переносу электрона предшествует реакция протонирования. Подтверждением этого может служить полярографическое восстановление некоторых кватернизированных гидразонов [331]. Аргументом в пользу последовательности реакции, приведенной на схеме (9.13), является то обстоятельство, что гидразин (23) не способен восстанавливаться в условиях, используемых при восстановлении фенилгидразона. В качестве еще одного аргумента можно рассматривать тот факт, что имин (24) восстанавливается при том же или даже менее отрицательном потенциале, что и фенилгидразон.

Радикал (20), образующийся после присоединения протона и переноса электрона, далее может либо протонироваться (путь *а*), либо принимать электрон (путь *б*). При протекании реакции по пути *а* интермедиат (21) принимает электрон с

последующим разрывом связи и отщеплением анилина. Образовавшийся при этом имин (24) протонируется и подвергается дальнейшему восстановлению. В том случае, когда реализуется путь *б*, перенос электрона на радикал (20) приводит к карбаниону (22), но поскольку анион анилина вряд ли может выступать в качестве уходящей группы, расщепления связи азот—азот не происходит и в результате последующего протонирования образуется гидразин (23).

Аналогично восстанавливаются нитрофенилгидразоны [332], бензилгидразоны [295] и циклические гидразоны, например 3,6-дифенил-2,3,4,5-тетрагидропиридазин [331], 1,2-дигидрофталазин [331, 333], дигидроциннолины [334]. (Восстановление циклических производных рассмотрено в гл. 18.) Восстановление ациклических [295] и циклических (см. гл. 18) азинов может быть описано аналогичной схемой.

Первичным продуктом электрохимического окисления фенилгидразонов в ацетонитриле является катион-радикал; конечными же продуктами этого процесса могут быть азины, а также соединения, образовавшиеся в результате реакций димеризации и сочетания [335—337]. Образование гетероциклических соединений [338—339] рассмотрено в гл. 18.

**Ацилированные гидразоны.** В кислой среде ацилированные гидразоны подобно фенилгидразонам подвергаются четырехэлектронному восстановлению. В щелочной среде электровосстановление ацилированных гидразонов часто протекает с участием двух электронов. Так, в результате восстановления бензоилгидразона бензальдегида был выделен *N*-бензоил-*N'*-бензилгидразин. Несмотря на то что полярографическому изучению гидразонов, семи- и тиосемикарбазонов посвящено большое число работ [294, 340—349], примеры препаративного электровосстановления этих соединений при контролируемом потенциале сравнительно малочисленны [295, 345—349]. Как следует из этих работ, в кислой среде протекает четырехэлектронный процесс электровосстановления, первой стадией которого является гидрогениолиз связи азот—азот. В некоторых случаях наблюдали каталитическое выделение водорода [349]. В сильнокислых растворах нередко проявляется тенденция к ступенчатому восстановлению. Так, на полярограмме тиосемикарбазона бензальдегида [345] при pH 0 имеются две волны при потенциалах —0,66 и —0,73 В (отн. нас. КЭ); в присутствии же спирта эти волны мало различимы или же вообще сливаются в одну волну. Некоторые из рассматриваемых соединений способны восстанавливаться в щелочных растворах; в этих случаях процесс протекает с участием двух электронов и приводит к образованию гидразина. В области промежуточных значений pH восстановление может протекать одновременно по обоим путям. Относительный вклад каждого из них в общий механизм процесса зависит от многих факторов (pH, концентрация буферного раствора, температура, природа растворителя и др.). Например,



семикарбазоны бензальдегида и *n*-ацетамидобензальдегида [345], *S*-метилтиосемикарбазон *n*-ацетамидобензальдегида [345] и гидразоны циклопентанона и бензофенона [346] при низких значениях pH, как и следовало ожидать, дают соответствующие амины; при высоких значениях pH восстановление гидразона [346] и семикарбазона бензальдегида [348] приводит с высоким выходом к ацилированному гидразину; в промежуточной области значений pH некоторые из этих соединений дают смесь амина и гидразина [295, 345, 346].

Восстановление тиобензоилгидразона бензальдегида в кислой среде протекает в соответствии с общей схемой, в которой первой стадией является гидрогениолиз связи азот—азот. При pH $< 2$ это соединение дает три полярографические волны [331], которые, как следует из данных восстановления при контролируемом потенциале, отвечают процессам (9.14—9.16). Далее идет гидролиз и последующее восстановление образовавшихся бензальдимина и бензальдегида

$$PhCH{=}NNHCSPh \xrightarrow[2e+2H^+]{H^+} PhCH{=}\overset{+}{N}H_2 + H_2NCSPh \qquad (9.14)$$

$$PhCH{=}\overset{+}{N}H_2 \xrightarrow{+2e+2H^+} PhCH_2\overset{+}{N}H_3 \qquad (9.15)$$

$$PhCSNH_2 \xrightarrow[+2e+2H^+]{H^+} PhCH(SH)\overset{+}{N}H_3 \qquad (9.16)$$

В щелочном растворе происходит двухэлектронное восстановление, приводящее на первом этапе к насыщению двойной связи углерод — азот. Восстановлению в данном случае подвергается, по-видимому, анион азометинового соединения $PhCH{=}NN{=}C(S^-)Ph$.

Восстановление циклических ацилированных гидразинов, таких как пиридазиноны [331] и фталозиноны [350], а также анодное окисление арилсемикарбазонов до 1,3,4-оксадиазолов [351] рассмотрены в гл. 18.

### 9.8.3. Производные гидроксиламина

**Оксимы.** Среди азометиновых производных гидроксиламина наибольший интерес представляют обычные оксимы, и поэтому их электрохимическое поведение неоднократно исследовалось методами полярографии и препаративного электролиза [295, 352—354]. Большинство оксимов способны восстанавливаться в кислой среде, и лишь некоторые — в щелочной. Данные полярографии свидетельствуют о том, что электрохимической активностью в кислых и нейтральных средах обладает только протонированная форма оксима. Классическое восстановление в серной кислоте на свинцовых катодах или восстановление при контролируемом потенциале в кислом растворе на ртутных катодах протекает с участием четырех электронов и приводит

ловиях не восстанавливается, предположили [295], что процесс восстановления протекает согласно уравнению (9.17).

$$RR'C{=}NOH \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} (RR'C{=}NOH)H^+ \xrightarrow[-H_2O]{+2e+2H^+} \longrightarrow [RR'C{=}\overset{+}{N}H_2] \xrightarrow{+2e+2H^+} RR'CH\overset{+}{N}H_3 \qquad (9.17)$$

Положение, по которому происходит протонирование вещества, принимающего электрон, неизвестно; возможно протонирование как по атому азота, так и по атому кислорода, хотя с точки зрения основности предпочтительнее протонирование по атому азота

В большинстве случаев предполагаемый в качестве промежуточного продукта имин не удается выделить или обнаружить с помощью классической полярографии. Однако восстановление 2,4-дигидроксибензофеноноксима [355] протекает в две стадии; электролиз при потенциалах первой стадии приводит к образованию имина, который достаточно стабилен, и его можно выделить.

Если приведенная выше схема процесса (см. уравнение 9.17) действительно имеет общий характер, а именно об этом свидетельствуют имеющиеся в настоящее время данные, то попытки электрохимического восстановления протонированных оксимов до гидроксиламинов вряд ли увенчаются успехом. Некоторые непротонированные оксимы, например бензальдегид- и бензофеноноксимы, способны восстанавливаться в умеренно щелочных растворах, тогда как анионы оксимов не восстанавливаются. Было показано [348], что при восстановлении бензальдегидоксима в щелочном растворе образуется также бензилгидроксиламин

Восстановление монооксимов α-дикетонов до α-аминокетонов протекает через образование промежуточного енаминола [356]; восстановление диоксимов α-дикетонов до диаминов проходит через образование дииминов и индиаминов.

В небуферных растворах, содержащих в качестве фонового электролита соли тетраалкиламмония, полярографическое поведение *син-* и *анти*-изомеров оксимов различно [357]. В этих условиях *син*-изомер бензальдегидоксима и другие *син*-оксимы дают две волны: первая волна *син*-бензальдегидоксима (при −1,84 В; отн. нас. КЭ) является кинетической, тогда как вторая (при −2,2 В; отн. нас. КЭ) — диффузионная. *анти*-Бензальдегидоксим дает только одну диффузионную волну (при −1,84 В; отн. нас. КЭ). Предполагают [357], что наличие двух волн в случае *син*-формы объясняется существованием таутомерного равновесия (уравнение 9.18).

$$\diagup C{=}NOH \rightleftarrows \diagup C{=}\overset{+}{N}HO^- \qquad (9.18)$$



В некоторых случаях оксимов протекает стереоселективно [358, 359] (см гл. 29).

**Алкилированные оксимы.** Оксимы могут быть алкилированы как по атому азота, так и по атому кислорода, протонированные формы и *N*-, и *O*-алкилированных оксимов способны восстанавливаться Нитроны обычно восстанавливаются в щелочном растворе, тогда как *O*-метиловые эфиры оксимов в обычных растворах, содержащих катионы щелочных металлов, не восстанавливаются Некоторые *O*-алкилированные оксимы восстанавливаются в растворах, содержащих *n*-толуолсульфонаты.

На полярограммах *N*-алкилоксимов алифатических или ароматических альдегидов в слабокислых или щелочных средах присутствует одна четырехэлектронная волна восстановления [295, 360, 361]. Восстановление *N*-фенилоксима бензальдегида протекает в две (или более) стадии; первая двухэлектронная стадия приводит к бензилиденанилину, который в кислой среде подвергается дальнейшему восстановлению в две одноэлектронные стадии [360].

Восстановление *O*-метилоксимов, по-видимому, аналогично восстановлению оксимов, т. е расщепление связи азот — кислород предшествует насыщению двойной связи углерод — азот. Сходство процессов восстановления оксимов и их алкилированных производных в кислом растворе становится понятным, если исходить из подобия структур их электрохимически активных форм:

$$RCH{=}\overset{+}{N}H \quad (OH) \qquad RCH{=}\overset{+}{N}HR' \quad (OH) \qquad RCH{=}\overset{+}{N}H \quad (OR')$$

**Библиографический список**


1. K. Vesely and R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Commun., *12*, 313 (1947).
2. Нейман М. Б., Герберт М. И.//Ж. анал. хим. 1947. Т. 2. С. 135.
3. R. Bieber and G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, *30*, 706, 971, 1109, 1286, 1534, 2000 (1947).
4. J. Volke, Coll. Czech. Chem. Commun., *23*, 1486 (1958).
5. E. Laviron, Bull. Soc. Chim. Fr., 2325 (1961)
6. Майрановский С. Г., Джапаридзе Д. И., Сорокин О. И.//Изв. АН СССР. ОХН. 1964. С. 795.
7. Турьян Я. И., Русакова М. С., Уставщиков Б. Ф. и др.//Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 721.
8. D. Barnes and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., *46*, 343 (1973)
9. A. Calusaru, I. Crisan, and J. Kůta, ibid., *46*, 51 (1973)
10. R. G. Barradas, O. Kutowy, and D. W. Schoesmith, Can. J. Chem. *52*, 1635 (1974)
11. J. H. Sedon and P. Zuman, J. Org. Chem., *41*, 1957 (1976)
12. J. M. Los, L. F. Roelcveld, and B. J. C. Wetsema, J. Electroanal. Chem., *75*, 819 (1977)
13. P. Zuman, ibid., *75*, 523 (1977).
14. Томилов А. П., Хомяков В. Г., Солдатов Б. Г.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1969. Т. 14. С. 230, Chem. Abstr., *71*, 18188 (1969).
15. V. D. Bezuglyi and T. M. Rapota, Zh. Fiz. Khim., *38*, 2182 (1964)
16. M. D. Bhatti and O. R. Brown, J. Chem. Soc., Faraday Trans., *71*, 1, 106 (1975).

17. K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Commun., *12*, 64 (1947).
18. J. M. Los, L. B. Simpson, and Wiesner, ibid., *78*, 1564 (1956).
19. W. G. Overend, A. R. Peacocke, and J. B. Smith, J. Chem. Soc., 3487 (1961).
20. Мешков О. В., Дмитриева В. Д., Безуглый В. Д.//Ж. общ. хим. 1975. Т. 45. С. 648.
21. G. Le Guillanton, Bull. Soc. Chim. Fr., 3458 (1973).
22. M. Tokuoka, Coll. Czech. Chem. Commun., *7*, 392 (1935).
23. T. G. Jahoda, ibid., *7*, 415 (1935).
24. G. Semerano and B. Polaczek, Gazz. Chim. Ital., *68*, 298 (1936).
25. W. P. Davies and D. P. Evans, J. Chem. Soc., 546 (1939).
26. R. Pasternak, Helv. Chim. Acta *31*, 753 (1948).
27. Коршунов И. А., Сазонова Л. Н.//Ж. физ. хим. 1949. Т. 23. С. 202.
28. R. A. Day and J. J. Kirkland, J. Am. Chem. Soc., *72*, 2766 (1950).
29. P. J. Elving and J. T. Leone, ibid., *80*, 1021 (1958).
30. P. H. Given and M. E. Peover, J. Chem. Soc., 385 (1960).
31. A. Kirrman, J. M. Savéant, and N. Noc, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *253*, 1106 (1961).
32. Майрановский С. Г., Павлов В. Н.//Ж. физ. хим. 1963. Т. 38. С. 1804.
33. Еппихов В. Н.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 322.
34. Полиевктов М. К., Ломадзе И. А.//Ж. общ. хим. 1977. Т. 47. С. 1383.
35. R. O. Loutfy and R. O. Loutfy, J. Phys. Chem., *76*, 1650 (1972); *77*, 336 (1973).
36. Y. Ueno and Y. Ono, Bull. Chem. Soc. Jpn., *48*, 3585 (1975).
37. P. Valenta, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 855 (1960).
38. W. Kemula, Z. R. Grabowski, and M. Kalinowski, ibid., *25*, 3306 (1960).
39. D. E. Austen, P. H. Given, D. S. Ingram, and M. E. Peover, Nature, *182*, 1784 (1958).
40. P. Favero, G. Giacometti, P. I. Nordio, and G. Rigatti, Nuovo Cimento, *24*, 21 (1962); Chem. Abstr., *57*, 3002 (1962).
41. N. Steinberger and G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., *40*, 723 (1964).
42. G. A. Russell, E. Th. Strom, E. R. Talaty, and St. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., *88*, 1998 (1966).
43. Некрасов Л. Н., Корсун А. Д.//Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 489, 539, 996; 1969. Т. 5. С. 212.
44. Гавар Р. А., Бендер Ю. А., Баумане Л. Ч. и др.//Ж. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 1584.
45. Томилов М. П., Смирнов Ю. Д.//*Электрохимические процессы с участием органических веществ*. М.: Наука, 1970. С. 56.
46. R. M. Powers and R. A. Day, J. Org. Chem., *24*, 722 (1959).
47. A. Yamura, T. Sekine, and K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Jpn., *34*, 110 (1966).
48. A. Albisson, G. Mousset, and J. Simonet, C. R. Acad. Sci. Ser. C, *272*, 646 (1971).
49. M. Grätzel, A. Henglein, and K. M. Bansal, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 6 (1973).
50. J. W. Hayes, I. Ruzic, D. E. Smith, G. I. Booman, and J. R. Delmastro, J. Electroanal. Chem., *51*, 269 (1974).
51. N. R. Armstrong, N. E. Vanderborgh, and R. K. Quinn, J. Electrochem. Soc. *122*, 615 (1975).
52. L.-S. Ray Yeh, J. Electroanal. Chem., *84*, 159 (1977).
53. H. Z. Friedlander, S. Swann, Jr., and C. S. Marvel, J. Electrochem. Soc., *100*, 408 (1953).
54. G. Mengoli and G. Vidotto, Makromol. Chem., *129*, 73 (1969).
55. Коршунов И. А., Кирилова А. С., Кузнецова З. Б.//Ж. физ. хим. 1950. Т. 24. С. 251.
56. Майрановский С. Г.//Изв. АН СССР. ОХН. 1967. С. 2140.
57. M. Ashwort, Coll. Czech. Chem. Commun., *13*, 229 (1948).
58. B. Kastening and L. Holleck, Z. Elektrochem., *63*, 166 (1959).
59. K. Ito, Rev. Polarogr. (Kyoto), *15*, 97 (1968).
60. Майрановский С. Г.//Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1067.
61. Майрановский С. Г., Павлов В. Н.//Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 226.
62. P. Zuman, D. Barnes, and A. Ryvolova-Kejharova, Discuss. Faraday Soc., *45*, 203 (1968).
63. R. M. Powers and R. A. Day, J. Am. Chem. Soc., *80*, 806 (1958).
64. Павлов В. Н., Золотовицкий Я. М., Майрановский С. Г. и др.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 427.
65. Страдынь Я. П., Терауд В. В.//Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1964. С. 169; Chem. Abstr., *61*, 12953 (1964).
66. J. P. Stradins, Electrochim. Acta, *9*, 711 (1964).
67. A. A. Pozdeeva and S. I. Zhdanov, Proc. III Int. Congr. Polarogr., Southampton, 1964.
68. Каргин Ю. М., Кондрашина В. З.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 2205.
69. Каргин Ю. М., Кондрашина В. З., Семахина Н. И.//Там же. 1973. С. 226.
70. Каргин Ю. М., Семахина Н. И., Кондрашина В. З., Ж. общ. хим. 1975. Т. 45. С. 2258.
71. F. Ammar, L. Nadjo, and J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *48*, 146 (1973).
72. C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, and D. Tessier, ibid., *63*, 429 (1975).
73. Пгуси Суан, Некрасов Л. Н.//Электрохимия, 1974. Т. 10. С. 1362, 1752.
74. Некрасов Л. Н., Выходцева Л. Н., Коротков А. П. и др.//Электрохимия, 1977. Т. 13. С. 735.
75. Выходцева Л. Н., Некрасов Л. Н.//Там же. 1978. Т. 14. С. 1439.
76. Томилов А. П., Клюев Б. Л.//*Итоги науки. Электрохимия*. М.: ВИНИТИ, 1969. С. 200; Chem. Abstr., *72*, 38095 (1970).
77. A. Lasia, J. Electroanal. Chem., *42*, 253 (1973).
78. M. D. Ryan and D. H. Evans, ibid., *67*, 333 (1976).
79. J. Dojlido, Z. Galus, and Lj. Jeftić, J. Electroanal. Chem., *62*, 433 (1975).
80. B. Behr and Drogowska, ibid., *82*, 317 (1977).
81. Гусакова О. Ю., Дамаскин В. В., Федорович Н. В.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1134.
82. H. Kita, S. Ishikura, and A. Katayama, Electrochim. Acta, *19*, 555 (1974).
83. Эрлих Ю. Н., Пальм У. В.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1866.
84. Семенова А. Д., Кропотова Н. В., Вовченко Г. Д.//Там же. 1974. Т. 10. С. 961.
85. K. Wettig, ibid., *3*, 269 (1967).
86. V. J. Puglisi, G. L. Clapper, and D. H. Evans, Anal. Chem., *41*, 279 (1969).
87. Майрановский С. Г. *Кинетические и каталитические токи в полярографии*. М.: Наука, 1966. С. 208.
88. Титова Н. А., Левинсон И. М., Майрановский В. Г. и др.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 424.
89. E. Kariv, H. A. Terni, and E. Gileadi, Electrochim. Acta, *18*, 433 (1973).
90. L. Horner and D. Degner, ibid., *19*, 611 (1974).
91. J. Grimshaw and J. S. Ramsey, J. Chem. Soc., C, 653 (1966).
92. T. Nonaka, S. Wachi, and T. Fuchigami, Chem. Lett., *47* (1977).
93. T. Sekine, A. Yamura, and K. Sugino, J. Electrochem. Soc., *112*, 439 (1965).
94. T. Arai and T. Ogura, Bull. Chem. Soc. Jpn., *33*, 1018 (1966).
95. L. Holleck and D. Marquardng, Naturwissenschaften, *49*, 468 (1962).
96. Томилов А. П., Браго И. Н.//*Прогресс электрохимии органических соединений*. Вып. 1. М.: Наука, 1969. С. 208.
97. E. Müller, Z. Electrochem., *33*, 253 (1927).
98. R. Kalvoda and G. K. Budnikov, Coll. Czech. Chem. Commun., *28*, 838 (1963).
99. Будников Г. К., Калвода Р.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 1131.
100. P. G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan, and M. Steinberg, J. Electrochem. Soc., *124*, 1329 (1977).
101. Кагап М. Ю., Крюков В. Г., Хим. пром., 10, 34; (1933); Chem. Abstr., *27*, 3403 (1933).

102. Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г.//Электрохимия. 1965. Т. 5. С. 850.
103. W. Schepps, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *46*, 2564 (1913).
104. P. Condit, U. S. Pat. 2,537,304 (1951); Chem. Abstr., *45*, 2341 (1951).
105. S. Swann, Jr., E. Onstott, and F. Baastad, Trans. Electrochem. Soc., *102*, 113 (1955).
106. S. Swann, Jr., and E. W. Field, ibid., *72*, 327 (1937).
107. G. Filardo, M. Galluzzo, B. Giannici, and R. Ercoli, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1787 (1974).
108. Томилов А. П., Серо А. А., Варшавский С. Л.//Электрохимия. 1955. Т. 1. С. 1126.
109. Tommasi, Traité Electrochem., 741 (1889).
110. K. Tsuji, Agric. Biol. Chem., *25*, 432, 915 (1961).
111. Хомутов Н. Е., Скорияков В. В., Фадеева Т. П.//Ж. физ. хим. 1964. Т. 38. С. 102.
112. Беленькая Н., Белозерский И.//Ж. общ. хим., 1949. Т. 19. С. 1664.
113. H. J. Creighton, Trans. Electrochem. Soc., *75*, 289 (1939); *99*, 127 (1952).
114. M. Wolfrom, W. Binkley, C. Spencer, and B. Lew, J. Am. Chem. Soc. *73*, 3357 (1951).
115. P. Regna, ibid., *69*, 246 (1947).
116. H. Creighton and R. Hales, U. S. Pat. 2,458,895 (1949); Chem. Abstr., *43*, 2104 (1949).
117. K. Sugino and S. Hayashi, J. Chem. Soc. Jpn., *65*, 458 (1944).
118. E. Parker and S. Swann, Jr, Trans. Electrochem. Soc., *92*, 343 (1947).
119. A. Findlay and V. H. Williams, Trans. Faraday Soc., *17*, 453 (1922).
120. X. Hemptinne and J. C. Jungers, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), *15*, 137 (1958).
121. Майрановский С. Г., Рубинская Т. Я., Гультяй В. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2360.
122. H. D. Law, J. Chem. Soc., *91*, 748 (1907); 99, 1115 (1911).
123. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, *A11*, 1, 407, 419 (1928); *A12*, 69, 327 (1929).
124. Рейхсфельд В. О., Кудрна С. К.//*Труды Ленинградского технологич. ин-та им. Ленсовета.* 1956. С. 110.
125. Сокольский Д. В., Ержанова М. С., Зиброва Н. А. и др.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1388.
126. Манжелей М. Е., Спектр В. И., Ботсон В. Я. и др.//Ж. общ. хим. 1976. Т. 46. С. 1328.
127. G. Horányi and M. Novák, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *75*, 369 (1973)
128. Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. общ. хим. 1972. Т. 42, С. 2576; 1973. Т. 43. С. 2792.
129. H. Kaufmann, Z. Electrochem., *2*, 365 (1896); *4*, 461 (1898).
130. H. D. Law, J. Chem. Soc., *89*, 1512 (1906); *91*, 748 (1907); 99, 1113 (1911).
131. J. Tafel and W. Schepps, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *44*, 2148 (1911).
132. W. S. Rapson and R. Robinson, J. Chem. Soc., 1537 (1935).
133. Семенова А. Д., Кропотова Н. В., Вовченко Г. Д.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1233.
134. J. Tafel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *45*, 448 (1912).
135. K. Elbs and K. Brand, Z. Electrochem., *7*, 644 (1901); *8*, 783 (1902).
136. Томилов А. П., Калитина М. И.//Ж. прикл. хим. 1965. Т. 38. С. 1574.
137. Томилов А. П., Игнатьева Л. А.//Ж. прикл. хим. 1965. Т. 38. С. 2715.
138. O. Slotterbeck, Trans. Electrochem. Soc., *92*, 377 (1948).
139. J. Goldberger and F. Tondler, Monatsh. Chem., *26*, 1474 (1906).
140. J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langendijk, J. Oberhoff, and J. Smittenberg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *58*, 329 (1939).
141. L. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., *55*, 3431 (1933).
142. E. A. Steck and W. Boehme, ibid., *74*, 4511 (1952).
143. N. J. Leonard, S. Swann, Jr., and H. L. Dryden, ibid., *74*, 2871 (1952)
144. M. Matsui and S. Shimizu, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., *4*, 245 (1920); Centralblatt, *93*, 764 (1922 IV).



145. C. Schall and W. Kirst, Z. Electrochem., *29*, 537 (1923)
146. J. Tafel and K. Schmitz, ibid., *8*, 288 (1902)
147. J. Bredt and W. H. Perkin, J. Prakt. Chem., *89*, 209, 246 (1914)
148. J. Bredt, ibid., *89*, 786 (1911)
149. M. Ohmori and M. Takagi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *50*, 773 (1977).
150. P. Anziani, A. Anbry, and R. Cornubert, C. R. Acad. Sci., *225*, 878 (1947).
151. Мендкович А. С., Лейбзон В. Н., Майрановский С. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1866.
152. B. Sakurai and T. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *28*, 93 (1955)
153. J. Armand and L. Boulares, Bull. Soc. Chim. Fr., 711 (1975)
154. C. P. Andrieux and J.-M. Savéant, ibid., 2090 (1973)
155. L. Mandell, R. M. Powers, and R. A. Day, J. Am. Chem. Soc., *80*, 5284 (1958).
156. S. Swann, Jr., S. Briggs, V. Nekludin, and A. Jerome, Trans. Electrochem. Soc., *80*, 163 (1941)
157. F. Escherich and M. Moest, Z. Electrochem., *8*, 849 (1902)
158. S. Swann, Jr., Trans. Electrochem. Soc., *69*, 316 (1936)
159. J. Hermolin, J. Kopilov, and E. Gileadi, J. Electroanal. Chem., *71*, 245 (1976).
160. J. Kopilov, S. Shatzmiller, and L. Kariv, Electrochim. Acta, *21*, 535 (1976)
161. F. Fichter and H. Montmollin, Helv. Chim. Acta, *5*, 256 (1922)
162. P. Foulatier, J.-P. Salaün, and C. Caullet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *279*, 679 (1974)
163. C. Wilson and K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., *80*, 151 (1941).
164. Оганесян А. С., Антропов Л. И.//Докл. АН Арм. ССР. 1955. Т. 21. С. 81.
165. G. Hennig and G. Kimball, J. Phys. Chem., *12*, 415 (1944)
166. J. Haggerty, Trans. Electrochem. Soc., *56*, 421 (1929)
167. G. Kirchhof and A. Stepanov, Khim.-Farm. Prom. (Russ.), *1*, 21 (1932); Chem. Abstr., *27*, 5651 (1933).
168. H. Hibber and R. R. Read, J. Am. Chem. Soc., *46*, 983 (1924)
169. Смирнова М. Г., Смирнов В. А., Антропов Л. И.//Труды Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. Т. 79. С. 43.
170. H. Kita, S. Ishikura, and A. Katayama, Electrochim. Acta, *20*, 441 (1975).
171. J. Tafel, Z. Electrochem., *17*, 972 (1911).
172. Хомяков В. Г., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1963. Т. 36. С. 378.
173. X. de Hemptinne and K. Schunk, Trans. Faraday Soc., *65*, 591 (1969).
174. Кирилос Н. В., Силкина Р. П., Сокольский Д. В. Деп. в ВИНИТИ, каталог депонированных рукописей. Естеств. и точн. науки, техн., М., 1970. Вып. 18. № 631—669; Chem. Abstr., *77*, 108727 (1972)
175. Смирнов В. А.//*Успехи электрохимии органических соединений.* М.: 1966. С. 238; Chem. Abstr., 67, 17123 (1967).
176. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я. и др.//*Электрохимия органических соединений.* Л.: Химия, 1968. С. 214.
177. H. Lund, H. Doupeux, M. A. Michel, G. Mousset, and J. Simonet, Electrochim. Acta, *19*, 629 (1974)
178. Полневктов М. К., Маркова И. Г., Олейник А. Ф.//Хим. гетероцикл. соед. 1977. С. 165; Chem. Abstr., *87*, 22078 (1977)
179. G. Le Guillanton and M. Lamant, 27th Meet. Int. Soc. Electrochem., Zurich, 1976, Extended Abstract, S. l, s. a., No. 273
180. M. Fedoronko, J. Königstein, and K. Lunek, Coll. Czech. Chem. Commun., *32*, 1497, 3998 (1967)
181. A. D. Thomsen and H. Lund, Acta Chem. Scand., *25*, 1576 (1971)
182. Каргин Ю. М., Кондратина В. З.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 565.
183. A. Vincenz-Chodkowska and Z. R. Grabowski, Electrochim. Acta, *9*, 789 (1964).
184. E. Bauer, J. Electroanal. Chem., *14*, 351 (1967)
185. H. E. Stapelfeldt and S. P. Perone, Anal. Chem., *40*, 815 (1968); 41, 623 (1969)
186. L. Holleck and O. Lehmann, Monatsh. Chem., *92*, 499 (1961).

187 Вагнерс В. Я., Страдынь Я. П., Озол Я. Я.//Ж. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 242.
188. M. Lacan, I. Tabakovic, and Z. Cekovic, Croat. Chem. Acta, *47*, 587 (1975).
189. S. Wawzonek and J. E. Durham, J. Electrochem. Soc., *123*, 500 (1976).
190. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *97*, 3549 (1975).
191. Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 2792.
192. E. Bauer, Z. Electrochem., *37*, 255 (1931).
193. M. J. Allen, J. E. Fearn, and M. Levine, J. Chem. Soc., 2220 (1952).
194. M. J. Allen, J. Org. Chem., *15*, 435 (1950).
195. J. H. Stocker, R. M. Jenevein, and D. H. Kern, J. Org. Chem., *34*, 2810 (1969).
196. D. Cuerout and C. Caullet, C. R. Acad. Sci. Ser. C, *281*, 643 (1975).
197. J.-P. Salaün, M. Salaün-Bouix, and C. Caullet, ibid., *280*, 165 (1975).
198. Хомяков В. Г., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1963. Т. 36. С. 373, 378.
199. E. Kariv, J. Hermolin, and E. Gileadi, J. Electrochem. Soc., *117*, 342 (1970).
200. H. Lund, Acta Chem. Scand., *11*, 283 (1957).
201. S. Swann, Jr., and G. H. Nelson, Trans. Electrochem. Soc., *67*, 201 (1935).
202. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, J. Org. Chem., *33*, 294 (1968).
203. F. Kaulfer, Z. Elektrochem., *13*, 635 (1907).
204. E. Müller, ibid., *16*, 236 (1910).
205. S. Swann, Jr., P. Authrose, R. Dale, R. Rowe, H. Ward, H. Kerman, and S. Axelrod, Trans. Electrochem. Soc., *85*, 231 (1944).
206. Крюкова Е. В., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1972. Т. 45. С. 861.
207. E. J. Rudd and B. E. Conway, Trans. Faraday Soc., *67*, 440 (1971).
208. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *83*, 355 (1977).
209. H. Lund and A. D. Thomsen, Acta Chem. Scand., *23*, 3567 (1969); A. D. Thomsen and H. Lund, ibid., *23*, 3582 (1969).
210. M. J. Allen and A. H. Corwin, ibid., *72*, 114 (1950).
211. N. J. Leonard, S. Swann, Jr., and G. Fuller, ibid., *75*, 5127 (1953).
212. M. J. Allen, J. Chem. Soc., 1598 (1951).
213. M. J. Allen, M. Cohen, W. G. Pierson, and J. A. Siragusa, ibid., 757 (1961).
214. M. J. Allen, J. Am. Chem. Soc., *73*, 3503 (1951).
215. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, J. Org. Chem., *33*, 2145 (1968).
216. R. Juday and W. Sullivan, ibid., *20*, 617 (1955).
217. Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Герасимова Л. Е. и др.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 81.
218. S. Swann, Jr., Trans. Electrochem. Soc., *63*, 239 (1933); 64, 313 (1933).
219. F. Escherich and M. Moest, Z. Elektrochem., *8*, 849 (1902).
220. M. J. Allen and H. Cohen, J. Electrochem. Soc., *106*, 451 (1959).
221. Крюкова Е. В., Томилов А. П.//Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 508.
222. C. Caullet, J. Bessin, and J. Bodard, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *261*, 1848 (1965).
223. C. Caullet, M. Salaün, and M. Hebert, ibid., *264*, 228 (1967).
224. S. Goldschmidt, Andew. Chem., *69*, 132 (1957).
225. J. Herry, P. Drumm, and W. O'Connor, Proc. R. Irish Acad., *50B*, 219 (1945).
226. W. Calvert, India Rubber Tire Rev., *26*, 52 (1926).
227. Изгарышев Н. А., Арямова И. Н.//Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. С. 313.
228. Томилов А. П., Клюев Б. Л.//Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 1405; 1967. Т. 3. С. 1168.
229. Страдынь Я., Тутане И., Нейланд О. и др.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. С. 631.
230. K. Boujlel, P. Martinet, and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *282*, 675 (1976).
231. M.-A. Michael, J. Simonet, G. Mousset, and H. Lund, Electrochim. Acta, *20*, 143 (1975).



232. M. J. Allen, J. A. Siragusa, and W. G. Pierson, J. Chem. Soc., 1949 (1960).
233. G. Laude and J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr., 256 (1946).
234. W. R. J. Simpson, D. Babbe, J. A. Edwards, and J. H. Tried, Tetrahedron Lett., 3209 (1967).
235. J. Grimshaw and E. J. F. Rea, J. Chem. Soc. C, 2628 (1967).
236. S. Ohki and Y. Noike, J. Pharm. Soc. Jpn., *72*, 490 (1952).
237. T. J. Curphey, C. W. Amelotti, T. P. Layloff, R. L. McCartney, and J. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., *91*, 2817 (1969).
238. T. Nonaka, A. Udagawa, and K. Odo, Chem. Lett., 1261 (1975).
239. J. Armand and L. Boulares, Can. J. Chem., *54*, 1197 (1976).
240. R. N. Gourley and J. Grimshaw, J. Chem. Soc., C, 2388 (1968).
241. J. Jadot, Bull. Soc. Chim. Belg., *57*, 346 (1948).
242. P. F. Casals and J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr., 3478 (1967).
243. B. F. Becker and H. P. Fritz, Chem. Ber., *108*, 3292 (1975).
244. D. H. Evans and E. C. Woodbury, J. Org. Chem., *32*, 2158 (1967).
245. R. C. Buchta and D. H. Evans, J. Electrochem. Soc., *117*, 1494 (1970).
246. E. Kariv, J. Hermolin, and E. Gileadi, ibid., *117*, 342 (1970).
247. J. Dewar and J. Read, J. Soc. Chem. Ind. (Trans.), *55*, 347 (1936).
248. I. A. Pearl, J. Am. Chem. Soc., *74*, 4260 (1952).
249. D. E. Tomkins and J. H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., *125*, 372. (1978).
250. M. J. Allen, J. Am. Chem. Soc., *72*, 3797 (1950).
251. L. Horner and R. Schneider, Tetrahedron Lett., 3133 (1973).
252. A. Bewick and D. J. Brown, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 99 (1977).
253. A. Bewick and H. P. Cleghorn, ibid., 1410 (1973).
254. D. Scebach, H.-A. Oei, and H. Daum, Chem. Ber., *110*, 2316 (1977).
255. S. Swann, Jr., Bull. Cent. Electrochem. Res. Inst., 2, 6 (1955).
256. G. R. Clemo and J. M. Smith, J. Chem. Soc., 2423 (1923).
257. S. Swann, Jr., R. W. Benoliel, L. R. Lyons, and W. H. Pahl, Trans. Electrochem. Soc., *79*, 83 (1941).
258. H. J. Read, ibid., *80*, 8 (1941).
259. T. J. Curphey, L. D. Tribedi, and T. Layloff, J. Org. Chem., *39*, 3831 (1974).
260. J. Tafel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *42*, 3146 (1909).
261. R. R. Read and F. A. Fletcher, Trans. Electrochem. Soc., *47*, 93 (1925).
262. J. Mizuguchi and S. Matsumoto, J. Pharm. Soc. Jpn., *78*, 129 (1958).
263. G. Shima, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., *A13*, 315 (1930).
264. J. Grimshaw and E. J. F. Rea, J. Chem. Soc., C, 2628 (1967).
265. R. Lukes and J. Gorocholinski, Coll. Czech. Chem. Commun., *8*, 223 (1936).
266. J. Tafel and W. Jürgens, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *42*, 2548 (1909); 45, 437 (1912).
267. J. Tafel, ibid., *45*, 451 (1912).
268. H. Stenzl and F. Fichter, Helv. Chim. Acta, *20*, 846 (1937).
269. J. Tafel and H. Hahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *40*, 3317 (1907).
270. H. Stenzl and F. Fichter, Helv. Chim. Acta, *17*, 669 (1934).
271. R. Lukes and V. Dudek, Coll. Czech. Chem. Commun., *27*, 467 (1962).
272. C. Schall, Z. Elektrochem., *38*, 31 (1932).
273. G. H. Keats, J. Chem. Soc., 2003 (1937).
274. L. Throop and L. Tökés, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4789 (1967).
275. T. Shono and M. Mitani, Nippon Kagaku Kaishi, 975 (1973); Chem. Abstr., *79*, 37985 (1973).
276. Макарочкина С. М., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1974. Т. 44. С. 2566.
277. F. Liska, V. Dobek, and M. Nemec, Coll. Czech. Chem. Commun., *39*, 689 (1974).
278. M. Itoh, T. Taguchi, V. V. Chung, M. Tokuda, and A. Suzuki, J. Org. Chem., *37*, 2357 (1972).
279. A. Fröling, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *93*, 47 (1974).
280. T. Nonaka, T. Sekine, K. Odo, and K. Sigino, Electrochim. Acta, *22*, 271 (1977).

T. 10. С. 859
282. L. Holleck and B. Kastening, Z. Electrochem., *60*, 127 (1956)
283. Томилов А. П., Макарочкина С. М., Федорова Л. А. и др.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 525
284. Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. общ. хим. 1975. Т. 11. С. 1344, 1984
285. T. Nonaka and K. Odo, Denki Kagaku, *41*, 662 (1973); Chem. Abstr., 80, 81752 (1974)
286. F. Hori, Y. Takiguchi, and N. Urabe, Denki Kagaku, *40*, 455 (1972); Chem. Abstr., *77*, 139215 (1972)
287. E. M. Abbot, A. J. Bellamy, and J. B. Kerr, Chem. Ind., 828, (1974)
288. T. Nonaka and K. Odo, Denki Kagaku, *40*, 665 (1972), Chem. Abstr., *77*, 171870 (1972)
289. T. Nonaka, N. Yu, and K. Odo, Denki Kagaku, *42*, 160 (1974); Chem. Abstr., *81*, 25592 (1974)
290. J. Simonet and H. Lund, Bull. Soc. Chim. Fr., 2547 (1975)
291. Страдынь Я. П., Гасанов Б. Р., Искендеров Т. Ю. и др.//Ж. общ. хим. 1947. Т. 47. С. 453
292. H. Lund, in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (S. Patai, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 505—564
293. P. Zuman, Nature, *175*, 585 (1950).
294. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *15*, 839 (1950).
295. H. Lund, Acta Chem. Scand., *13*, 249 (1959).
296. B. Kastening, L. Holleck, and G. A. Melkonian, ibid., *60*, 130 (1956).
297. Дмитриева В. Н., Смелякова В. Б., Красовицкий Б. М. и др.//Ж. общ. хим. 1966. Т. 36. С. 405; Дмитриева В. Н., Мальцева Н. И., Безуглый В. Д. и др.//Там же. 1967. Т. 37. С. 372.
298. Томилов А. П., Севастьянова Я. Г., Терехина Г. Н. и др.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1734.
299. E. A. Jeffery and A. Meisters, Aust. J. Chem., *31*, 73 (1978); E. A. Jeffery, O. Johansen, and A. Meisters, ibid., *31*, 79 (1978).
300. P. E. Iversen, Lecture, EUCHEM Conference, Sweden, 1971.
301. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 359 (1960).
302. H. Lund, P. Lunde, and F. Kauffmann, ibid., *20*, 1631 (1966).
303. K. Brand, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *42*, 8461 (1909)
304. H. D. Law, J. Chem. Soc., 164 (1912)
305. J. M. W. Scott and W. H. Jura, Can. J. Chem., *45*, 2375 (1967); Левченко Н. Ф., Афанасиди Л. Ш., Безуглый В. Д.//Ж. общ. хим. 1967. Т. 37. С. 666.
306. J. H. Barnes, F. M. Triebe, and M. D. Hawley, J. Electroanal. Chem., *139*, 395 (1982)
307. L. Horner and D. H. Skaletz, Liebigs Ann. Chem., 1210 (1975).
308. C. P. Andrieux and J.-M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr., 4671 (1968).
309. C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *26*, 147 (1970).
310. C. P. Andrieux and J.-M. Savéant, ibid., *26*, 223 (1970)
311. C. P. Andrieux and J.-M. Savéant, ibid., *28*, 446 (1970)
312. J. B. Kerr and P. E. Iversen, Acta Chem. Scand., *B32*, 405 (1978).
313. Григорьев А. Б., Граник В. Г., Поливцков М. К.//Ж. общ. хим. 1976. Т. 46. С. 404
314. M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. H. Wagenknecht, M. R. Ort, and J. P. Petrovich, Electrochim. Acta, *12*, 1377 (1967).
315. H. Lund and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., *275*, 837 (1972).
316. H. Lund and J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1843 (1973)
317. J. Simonet and H. Lund, ibid., 2547 (1975).
318. T. Iwasaki and K. Harada, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 338 (1974)
319. N. Weinberg, A. Hoffmann, and T. Reddy, Tetrahedron Lett., 24 (1971)
320. U. Hess, Z. Chem., *20*, 148 (1980); Y. Kato, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80—06405, 80—11126 (1980); Chem. Abstr., *93*, 7860, 26119 (1980)
321. P. Martinet, J. Simonet, and J. Tirouflet, C. R. Acad. Sci., *268*, 2329 (1969)

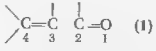


322. A. Lomax, K. Hirasana, and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *119*, 1679 (1972).
323. M. Masui and H. Ohmori, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1882 (1972), M. Masui and H. Ohmori, ibid., 1112 (1973), H. Ohmori, A. Matsumoto, M. Masui, and H. Sayo, J. Electrochem. Soc., *124*, 1849 (1977)
324. Toyo Soda Mfg. Co. Ltc. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80—145184 (1980), Chem. Abstr., *94*, 129501 (1981).
325. T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, T. Imanishi, and K. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn., *51*, 2179 (1978)
326. Китаев Ю. П., Арбузов А. Е.//Изв. АН СССР. ОХН. 1957. С. 1037, Китаев Ю. П., Троепольская Т. В.//Там же. 1963. С. 454, 465.
327. H. Simon and W. Moldenhauer, Chem. Ber., *100*, 1949 (1967).
328. B. V. Iolfe and V. S. Stopskij, Tetrahedron Lett., 1333 (1968).
329. T. Troll, G. W. Ollmann, and H. Lehler, ibid., 4241 (1979).
330. H. Lund and E. T. Jensen, Acta Chem. Scand., *25*, 2727 (1971).
331. H. Lund, Discuss. Faraday Soc., 45, 193 (1968)
332. Китаев Ю. П., Скребкова И. М.//Ж. общ. хим. 1967. Т. 37. С. 1204
333. H. Lund and E. T. Jensen, Acta Chem. Scand., *24*, 1887 (1970)
334. H. Lund, ibid., *21*, 2525 (1967).
335. G. Barbey, M. Genies, M. Libert, and C. Caullet, C. R. Acad. Sci., *275*, 435 (1972)
336. G. Barbey, M. Genies, M. Libert, and C. Caullet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1942 (1973).
337. G. Barbey and C. Caullet, Tetrahedron Lett., 1717 (1974).
338. I. Tabaković, M. Lacan, and Sh. Damoni, Electrochim. Acta, *21*, 621 (1976).
339. I. Tabaković, M. Trkovnik, and D. Galijas, J. Electroanal. Chem., *86*, 241 (1978).
340. V. Prelog and O. Häfliger, Helv. Chim. Acta, *32*, 2088 (1949).
341. M. Brezina, V. Volkova, and J. Volke, Coll. Czech. Chem. Commun., *19*, 894 (1954).
342. P. Souchay and M. Graizon, Chim. Anal., *36*, 85 (1954).
343. Китаев Ю. П., Будников Г. К., Арбузов А. Е.//Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 824.
344. Китаев Ю. П., Будников Г. К.//Ж. общ. хим. 1963. Т. 33. С. 1396
345. Y. Asahi, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), *11*, 930 (1963)
346. M. Masui and H. Ohmori, ibid., *12*, 877 (1954)
347. B. Fleet and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *32*, 2066 (1967).
348. H. Lund, Tetrahedron Lett., 3651 (1968)
349. D. Fleury and M. B. Fleury, Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 331 (1971).
350. H. Lund, ibid., *30*, 4237 (1965).
351. O. Hammerich and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 1718 (1972)
352. P. Souchay and S. Ser, J. Chim. Phys., *49*, C172 (1952).
353. R. M. Elofson and J. G. Atkinson, Can. J. Chem., *34*, 4 (1956).
354. H. J. Gardner and W. P. Georgans, J. Chem. Soc., 4180 (1956).
355. H. Lund, Acta Chem. Scand., *18*, 563 (1964)
356. J. Armand, L. Boulares, J. Pinson, and P. Souchay, Bull. Soc. Chim. Fr., 1918 (1971); J. Armand, P. Bassinet, and L. Boulares, C. R. Acad. Sci., *277*, 695 (1973).
357. (а) N. Tütülkoff and St. Buduroff, C. R. Acad. Bulg. Sci., *6*, (3), 5 (1953); (б) N. Tütülkoff and E. Paspaleev, ibid., *14*, 159 (1961); (в) E. Paspaleev, Monatsh. Chem., *97*, 230 (1966)
358. A. J. Fry and J. H. Newberg, J. Am. Chem. Soc., *89*, 6374 (1967)
359. M. Jubault, E. Raoult, J. Armand, and L. Boulares, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 250 (1977)
360. P. Zuman and O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., *30*, 1832 (1965)
361. T. Kubota, H. Miyazaki, and Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn., *40*, 245 (1967)

# ГЛАВА 10. ВОССТАНОВЛЕНИЕ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*М. Бейзер, Л. Г. Феоктистов*

Сложности, встречающиеся при восстановлении карбонильных соединений (см. гл. 9), еще более часты в случае α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, поскольку они являются одновременно и альдегидами или кетонами, и активированными олефинами или ацетиленами. Электровосстановление соединений типа (1) может приводить: 1) к насыщению двойной связи в положении 3,4; 2) к восстановлению карбонильной группы до спиртовой; 3) к одновременному восстановлению карбонильной группы и двойной связи; 4) сочетанию двух молекул по положениям 4,4′, 2,2′ или 2,4′; 5) образованию олигомеров или полимеров путем последовательно повторяющихся сочетаний [1]; 6) образованию металлорганических соединений (см. гл. 9).



(1)

Механизм восстановления α,β-ненасыщенных карбонильных соединений сильно зависит от кислотно-основных превращений, предшествующих, протекающих одновременно или следующих за переносом электрона, а также от материала катода, катиона электролита фона [2а] и концентрации субстрата.

При анализе процессов электровосстановления ненасыщенных карбонильных соединений можно использовать схему для насыщенных соединений (см. гл. 9), однако в данном случае гораздо большее значение приобретают реакции изомеризации, димеризации и других превращений интермедиатов; следует напомнить, что протонирование анион-радикалов может проходить как по атому кислорода, так и по атому углерода.

Обстоятельные исследования механизма были предприняты многими исследователями [3—7].

## 10.1. Механизмы электродных реакций

Как уже указывалось [4а], сколько-нибудь ценные обобщения в этой области могут быть сделаны только после изучения многих типов характерных соединений, причем было изучено большое число конкретных соединений каждого типа. Тем не менее для ориентации в массе результатов могут быть полезны следующие положения.

1. Общий принцип [8] заключается в том, что если подвергающаяся электровосстановлению группа сопряжена с двойной углерод-углеродной связью, то при сравнимых условиях восстановление протекает легче (см. табл. 10.1).

2. Кратная С –С-связь почти всегда восстанавливается раньше карбонильной группы.



*Таблица 10.1. Потенциалы полуволны $E_{1/2}$ первой волны восстановления некоторых α,β-ненасыщенных и насыщенных карбонильных соединений*

| Соединение | $-E_{1/2}$ | Среда | Литература |
|---|---|---|---|
| $CH_3CH_2CHO$ | 1,8 | 0,1 н. LiCl | [1] |
| $CH_2$=$CHCHO$ | 1,5 | pH 7—11 | [9] |
| $CH_3CH$=$CHCHO$ | 1,25 | 0,1 н $NH_4Cl$ | [10] |
| $CH_3(CH$=$CH)_{2-5}CHO$ | 1,05—0,7 | pH 7 | [11] |
| $PhCH_2CH_2CHO$ | 1,4 | 0,1 н $NH_4Cl$ | [12] |
| $PhCH$=$CHCHO$ | 0,8 | 0,1 н. $NH_4Cl$ | [12] |
| $CH_3CH_2COCH_3$ | 2,25 | 0,025 н. $Me_4NI$ | [13] |
| $CH_2$=$CHCOCH_3$ | 1,42 | 0,1 н. KCl | [14] |
| | 2,42 | 0,05 н $Et_4NI$, 75 % й диоксан | [15] |
| | 1,55 | 0,1 н. $NH_4Cl$ | [16] |

3. Как и в случае насыщенных карбонильных соединений, протонированная молекула (2) восстанавливается при меньших потенциалах, чем исходная молекула (3), аналогично, возникающий при этом нейтральный радикал (4) восстанавливается легче, чем анион-радикал (5).

(2) (3) (4) (5)

4. Гидратированная карбонильная группа не восстанавливается; переход к негидратированной форме происходит при низких или очень высоких значениях pH.

5. В идеальных случаях наблюдается серия из четырех последовательных одноэлектронных переходов; часто две первые или две последние стадии сливаются в одну двухэлектронную стадию.

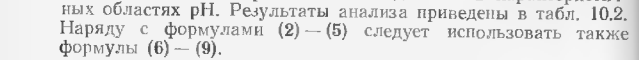
6. В протогенных системах стадии переноса электрона (часто необратимые) могут протекать с участием частиц, находящихся в кислотноосновных равновесиях с компонентами раствора, так что часто наблюдаются реакции *CEEC*, *EECC* и т. п. (где *C* — реакция с протоном, *E* — перенос одного электрона). Однозарядные катионы типа $Li^+$ [а также $Mg^{2+}$ («жесткие» кислоты)] могут иногда играть роль протона в реакции нейтрализации анион-радикалов [2б].

7. Влияние заместителей в общем описывается уравнениями Гаммета или Юкавы — Цупо [17]. Следует заметить, что введе-

ние заместителей в арильные фрагменты 1,3-диарилпропин-1-она-3 оказывает большее влияние, чем введение заместителей к ацетиленовому атому углерода [18—20].

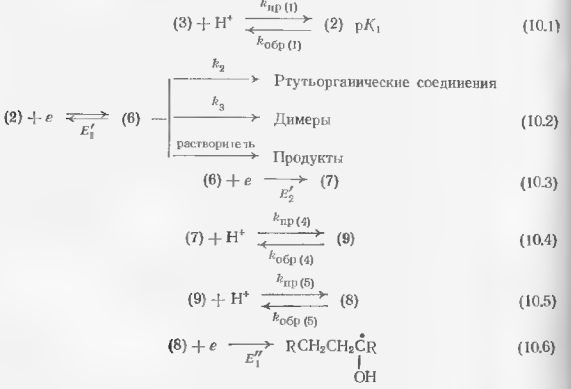
### 10.1.1. Водные системы; зумановский анализ

Зуман и сотр. [4] нашли, что наиболее рациональная интерпретация полярографических данных в протогенных средах становится возможной после проведения исследований поведения α,β-ненасыщенных карбонильных соединений в характеристичных областях pH. Результаты анализа приведены в табл. 10.2. Наряду с формулами (2) — (5) следует использовать также формулы (6) — (9).




(6) (7) (8) (9)

Более детально зумановский анализ процессов, происходящих при восстановлении при pH 4, иллюстрируют уравнения (10.1) — (10.6).




### 10.1.2. Апротонные среды*

Ясно, что если реакции с участием $H^+$ не предшествуют первым двум одноэлектронным стадиям или не вклиниваются между ними, то такие интермедиаты, как анион-радикалы или дианионы, могут наблюдаться порознь. Если исходные вещества могут подвергаться анионной атаке анион-радикалами или дианионами (и образовывать олигомеры или полимеры), найденные полярографически диффузионные токи оказываются ниже тех, которых следовало бы ожидать в отсутствие этих осложнений (ср. с гл. 3). Две одноэлектронные волны наблюдались при восстановлении бензилиденацетона, бензилиденацетофенона, халкона [4д, е] и коричного альдегида; кротоновый альдегид дает только первую одноэлектронную волну [6]. Две одноэлектронные волны наблюдались у винилметилкетона [5], а у окиси мезитила, изофорона и этилиденацетона — только одна. В последних случаях, по-видимому, вторые волны расположены при потенциалах более отрицательных, чем потенциалы разряда катионов фона.

* Следует иметь в виду, что в отсутствие более сильных кислот ион $R_4N^+$ (где R > Me) является донором протонов по отношению к карбанионам; это поведение является результатом склонности к расщеплению по Гофману [21].



*Таблица 10.2. Полярографические волны при восстановлении в различных областях pH [4а]*

| pH [а] | Восстанавливающаяся частица | Наблюдаемое поведение | Последовательность стадий [б] |
|---|---|---|---|
| < 4 | (2) и (8) | $E_{1/2}$ зависит от pH, на первой волне образуются ртутьорганические соединения; отсутствуют димеры, конечный нейтральный радикал может димеризоваться, образовывать ртутьорганические соединения и т. п. | $H^+$, e, e, $H^+$, $H^+$, e |
| ~7 | (2) и (9) | За первой 2e-волной (или двумя 1e-волнами) следует 2e-волна | $H^+$, e, e, $H^+$, e, $H^+$, e, $H^+$, e, $H^+$ или $H^+$, e, e, $H^+$, e, $H^+$, $H^+$, e |
| 8—9 | (3) и (9) | (3) → (9), (9) → Спирт | e, $H^+$, e, $H^+$, e, $H^+$, e, $H^+$ |
| > 11 или 12 | (3) | Две 1e-волны | e, e, $H^+$, $H^+$, e, e, $H^+$, $H^+$ или e, e, $H^+$, $H^+$, e, $H^+$, e, $H^+$ |

[а] Анализировалось также поведение в промежуточных областях pH. [б] Исходной формой считают соединение (3).

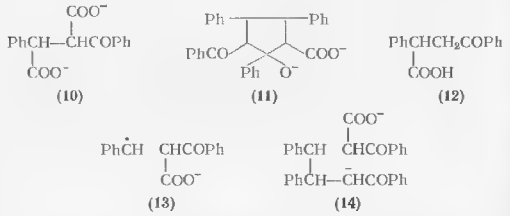
## 10.2. Образование насыщенных карбонильных соединений и насыщенных спиртов

Реакции восстановления этого типа могут быть проведены в различных условиях и часто протекают с очень хорошими выходами; так, например, 1-пиперилиденгептанон-2 превращается в 1-(3,4-метилендиоксифенил)октанон-3 с выходом 60 % [22], бензилидеиацетон — в бензилацетон с выходом 90 % [23].

Однако аналогичные результаты могут быть получены каталитическим путем. Особые преимущества электрохимического метода более очевидны в случае реакций восстановительного сочетания.

### 10.3. Улавливание промежуточных частиц

Поскольку в ходе восстановления в неводных средах образуются относительно стабильные анион-радикалы и анионы, возможно улавливание этих интермедиатов при проведении электролиза в присутствии $CO_2$. Так, восстановление бензилиденацетофенона на ртутном катоде в ДМФА с KI (что ограничивает восстановление потенциалами первой волны) при барботировании $CO_2$ [6] приводит к двум карбоксилатам, (**10**) и (**11**). Предполагают, что соединение (**10**) образуется путем одноэлектронного восстановления, за которым следуют стадии карбонилирования, одноэлектронного восстановления и вновь карбонилирования (*ECEC*-механизм), как и в случае стильбена (см. гл. 6). Подкисление приводит к отщеплению карбоксильной группы в α-положении к карбонильной группе и превращению (**10**) в β-бензоил-α-фенилпропионовую кислоту (**12**), которую можно выделить. При объяснении пути образования (**11**) предполагают, что радикал (**13**), возникающий после первых стадий *EC*, до или после восстановления присоединяется к молекуле исходного соединения с образованием интермедиата (**14**), циклизующегося в дианион (**11**).




Восстановительное алкилирование антрахинона в ДМФА, содержащем LiCl, на ртутном катоде с использованием алкил- или арилгалогенидов приводит к ожидаемым диэфирам с выходом 32—91 % [24].

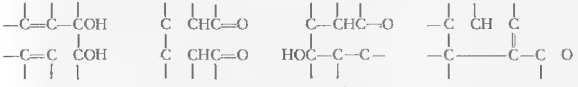
Нестабильные алленолы-1, изомеризующиеся в α,β-ненасыщенные кетоны, образуются в качестве промежуточных продуктов при восстановлении ацетиленовых кетонов [25—28] в кислых средах; скорость изомеризации в 50 раз выше скорости изомеризации соответствующих енолов в насыщенные кетоны [29].

В щелочной среде инденоны восстанавливаются непосредственно до инданонов, в то время как в кислой — через еноль, способные изомеризоваться [28].



### 10.4. Восстановительная димеризация (гидродимеризация)

Как уже упоминалось в начале этой главы, восстановительное сочетание может осуществляться либо по атомам углерода карбонильной группы, либо по β-углеродным атомам, либо по тому и другому атомам углерода, так что первичными продуктами могут быть гликоли (**15**), дикетоны (**16**) или γ-гидроксикарбонильные соединения (**17**) [7]. Последующие хорошо известные химические реакции могут приводить к конечным продуктам, отличным от образовавшихся в ходе электролиза. Например, дикарбонильные соединения (**16**) легко циклизуются, а образовавшиеся циклические третичные спирты дегидратируются до α,β-ненасыщенных карбоильных соединений (**18**). В частности, акролеин при электровосстановлении даст циклопентенкарбальдегид [30], который также является α,β-ненасыщенным альдегидом, хотя с большей степенью замещения в β-положении, и в отсутствие контроля за потенциалом также может восстанавливаться.




Характерные примеры восстановительной димеризации α,β-ненасыщенных карбонильных соединений представлены в табл. 10.3.

Были предприняты систематические исследования с целью установить оптимальные условия получения гидродимеров (**15**)—(**18**) (и продуктов их дальнейших превращений) путем выбора подходящих электродов, потенциала, растворителя и pH. Подобные исследования проведены в случае винилметилкетона [37] и окиси мезитила [39].

Роль катионов фона в повышении селективности образования продуктов еще недостаточно выяснена.

Предполагали, что образование продуктов в водных средах при pH < 7 можно объяснить протеканием реакции сочетания нейтральных радикалов, образующихся, например в случае винилметилкетона, по уравнению (10.6). Более полный анализ механизма был сделан в работе [4].

$$CH_2{=}CHCOMe \xrightarrow[H^+]{+e} \dot{C}H_2CH_2COMe \longleftrightarrow CH_2{=}C\dot{C}H{-}Me \quad (10.6)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Дивинилкетоны были исследованы полярографически [11а, 53], однако их гидродимеризация в отсутствие кислоты полностью не была объяснена. 1,2-Дибензоилэтилен восстанавливался на ртути в ДМФА в присутствии тозилата тетраэтиламмония и воды до дибензоилэтана, значительных количеств *D,L*- и *мезо*-

*Таблица 10.3. Примеры восстановительной димеризации α,β-ненасыщенных карбонильных соединений*

| Соединение | Катод | Среда | Основные продукты (выход) | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Акриловый альдегид | Hg | $H_2O$, $Et_4NOTs$ | Циклопентенкарбальдегид | [30] |
| | Hg | MeCN, $H_2O$, HOAc, KOAc | Адипиновый альдегид | [31] |
| | Hg | pH 3,6 | Три- и тетрамеры | [32] |
| Метакриловый альдегид | Hg | $H_2O$, $Et_4NOTs$ | 2-Изопропенил-4-метил-2,3-дигидрофуран | [33] |
| 3-Метилкротоновый альдегид | Hg | EtOH, ацетатный буфер | 2-Гидрокси-4,4-диметил-5-(2-метилпропен-1-ил)тетрагидрофуран (46 %), 2,7-диметилоктадиен-2,6-диол-4,5 (8 %) | [34] |
| Ретиналь | Hg | MeCN, $Bu_4NOAc$, HOAc | Пинакон (18 %) | [35] |
| | Hg | MeCN, $Bu_4NClO_4$ малоновый эфир | Пинакон (85 %) | [36] |
| Винилметилкетон | Hg | EtOH, HOAc, NaOAc | Октандион-2,7 | [37] |
| $\Delta^4$-3 Оксостероиды | Hg | MeOH, LiCl, водный буферный раствор | Пинакон | [38] |
| $\Delta^{1,4}$-3 Оксостероиды | Hg | MeOH, LiCl, водный буферный раствор | Пинакон | [38] |
| Окись мезитила | Hg | MeCN, $H_2O$, KOAc, HOAc, ТГФ | 4,4,5,5-Тетраметилоктандион-2,7 | [39] |
| *трет*-Бутилстирилкетон | Hg, Pt | ДМФА, $Et_4NBr$ | 2,2,9,9-Тетраметил-5,6-дифенилдекандион-3,8 | [40] |
| Циклогексенон-2 | Hg | MeCN, кислая или щелочная среда | *рац*- и *мезо*-3,3′-диоксо-1,1′-бициклогексил (основной продукт), 1-(3-оксоциклогексил-1)циклогексен-2-ол-1 | [41] |
| | Hg | MeCN, $Bu_4NBF_4$ | Те же (25 и 15 % соответственно) | [42] |
| Бензилиденацетофенон | Hg | ДМФА, KI | Гидротример | [61] |
| | Hg | ДМФА + $Bu_4NI$ | *мезо*-1,3,4,6-Тетрафенилгександион-1,5 | [61] |
| Кумарин | Na/Hg | MeOH, pH 7—8 | 4,4-Дигидрокумарин (два изомера) | [42] |
| Бензилиденацетон | Pt | — | Метил(фенилэтил)кетон | [43] |
| Халкон | Hg | — | Димер | [44] |
| α Ионон | Hg | MeCN, $Bu_4NOAc$, HOAc | Пинакон (46 %) | [35] |
| β Ионон | Hg | MeCN, $Bu_4NOAc$, HOAc | Пинакон (71 %) | [35] |



*Продолжение табл. 10.3*

| Соединение | Катод | Среда | Основные продукты (выход) | Литература |
|---|---|---|---|---|
| 4-(Фурил-2)бутен-3-он-2 | Hg | $H_2O$, $Me_2CO$, $H_2SO_4$ | 4,5-Ди(фурил-2)октандион-2,7 (до 52 %) | [45] |
| Дибензилиденацетон | Hg | Кислая среда | Ди(фенилэтил)кетон | |
| 2,3-Дизамещенные инденоны | Hg | $H_2O$, EtOH | Смесь *цис*- и *транс*-инданонов (80—100 %) | [46] |
| 1,2-Бис(2-метил-6-оксоциклогексен-1-ил)этан | Hg | 80 %-й MeCN, $Et_4NCl$ | *транс*-4а,5а-Диметил-1,8-диоксопергидрофенантрен (81 %) | [34] |
| 2-2,5,5-Тетраметил-3-метиленциклогексанон | Hg | $H_2O$, *изо*-PrOH, $Et_4NOTs$ | 2,2,5,5-Тетраметил-3-метиленциклогексанол (61 %) | [47] |
| 2-Ди(*трет*-бутил)-хлорметиленхинон | Hg | ДМФА, $Bu_4NClO_4$ | 3,3′,5,5′-Тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксидезоксибензоин (68 %) | [48] |
| 2-(5-Фенилфурфурилиден-2)индандион-1,3 | Hg | 50 %-й EtOH, NaOH | 3-Гидрокси-2-(5-фенилфурил-2)инден | [49] |
| Эстратетраен[a] | Pt | $MeNH_2$, $AlK_4NOTs$; 0,05—0,1 А/см² | 8,9-Дигидроэстратетраен (96 %) | [50] |
| Фенилэтинилкетон | Hg | $H_2O$, EtOH, буферные растворы | Халкон (60 %), ацетиленовый спирт (40 %) | [26] |
| (Пропин-2-ил)фенилкетон | Hg | 50 %-й EtOH, HCl | Гидродимер (84 %) | [27] |
| | Hg | 30 %-й EtOH; pH 8,2 | Насыщенный спирт (17 %), ненасыщенный спирт (19 %), ацетиленовый спирт (8 %) | [27] |
| 3-Бензилиденинодол-(3*H*)-он-2 | Hg | 40 %-й EtOH, $Et_4NBr$ | 3-Бензилиндол-(3*H*)-он-2 (до 95 %; выделено 50 %) | [50] |
| 7-Алкил-6-оксо-6,7,9,10-тетрагидро-8*H*-фенантрен | | — | Один из двух возможных пинаконов | [51] |
| 4-Гидроксибензальдегид | Hg | Ячейка без диафрагмы | — | [52] |

1,2,3,4-дибензоилбутана, а также изомеров гидротримера — 1,2,3,4,5,6-гексабензоилгексана. В случае слишком малых количеств воды образуются олигомеры и полимеры, в случае слишком больших — исключительно дибензоилэтан [54]. Те же самые гидродимеры были получены путем восстановительной димеризации с использованием эфиров кислот фосфора(III) [55].

Описан [56] новый метод синтеза диеновых соединений путем восстановительного сочетания эфиров моноенольных форм β-дикетонов.

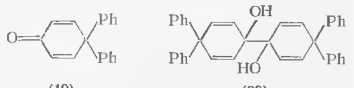
Проведено [57] интересное сравнение фотохимического и электрохимического поведения конъюгированных 4,4-дизамещенных циклогексадиенонов-2,5 (**19**). Согласно расчетам, в $n, \pi^*$-

*Таблица 10.4. Выходы продуктов (в %) восстановления винилметилкетона в различных условиях [58]*

| Условия восстановления | 3,4-Диметилгексадиен-1,5-диол-3,4 | Октандион-2,7 |
|---|---|---|
| Zn, HOAc, 0 °C | Основной продукт[a] | Побочный продукт |
| Mg, HOAc | 80 | 20 |
| Na/Hg | 20 | 60 |
| Hg-катод, 5 °C | 10 | 75 |

[a] Образуется смесь диастереомеров.

состоянии можно было ожидать образования связей в положениях 3 и 5, однако электровосстановление соединения (19) в кислой среде приводит к пинакону (20) с выходом около 96 %.




(19) (20)

Изучение восстановительной димеризации α,β-ненасыщенных карбонильных соединений имеет давнюю историю. В качестве восстановителей использовали металлы (Zn, Al, Mg) в кислотах (HOAc, HCl), амальгамы и катоды. Сравнение электрохимических и «аналогичных» неэлектрохимических реакций проводится гораздо позже (см. гл. 28), поэтому здесь уместно рассмотреть этот вопрос применительно к α,β-ненасыщенным карбонильным соединениям (табл. 10.4). Такое же сравнение продуктов при различных способах восстановления циклогексенона-2 приведено в табл. 10.5.

Методом циклической вольтамперометрии изучено [59] влияние различных факторов на реакцию гидродимеризации алкилзамещенных циклогексенонов-2 на ртутном катоде в ацетонитриле, содержащем $Bu_4NBF_4$.

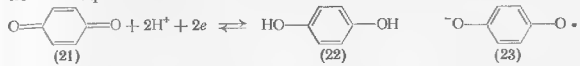
*Таблица 10.5. Соотношение продуктов восстановления циклогексен-2-она в различных условиях [41]*

| Условия восстановления | 3,3′-Диоксо-1,1′-бициклогексил | 1-(3-Оксоциклогексил-1)циклогексен-2-ол-1 |
|---|---|---|
| Hg-катод (−1,0 ÷ −1,05 В), MeCN, HCl, KCl | 74 | 26 |
| Hg-катод (−1,45 ÷ −1,54 В), MeCN, HOAc, NaOAc | 78 | 22 |
| Hg-катод (−1,65 ÷ 1,75 В), MeCN, NaOH, KCl | 90 | 10 |
| Na/Hg | 97,5 | 2,5 |
| Mg, HOAc | 85 | 15 |
| Zn, HOAc | 57 | 43 |



### 10.5. Особенности поведения хинонов

В протонных растворителях пара хинон (21) — гидрохинон (22) является классическим примером быстрой (обратимой) системы. Потенциалы полуволны для хинона, таким образом, обладают термодинамически определенным значением и очень хорошо коррелируют с окислительно-восстановительными потенциалами, определенными другими методами [60], например потенциометрическим. Образующийся при одноэлектронном восстановлении бензохинона (21) в щелочной среде промежуточный бензосемихинон-анион (23) был уже давно известен [61]; анион-радикал (23) может претерпевать радикальную димеризацию, переходя в хингидрон, или диспропорционировать на хинон и гидрохинон.




(21) (22) (23)

Полярография системы хинон — гидрохинон широко используется в аналитике [60]; соответствующие обзоры периодически публикуются [62]. Электрохимия хинонимнов и *n*-аминофенолов обсуждается в гл. 18.

Электрохимическое поведение хинонов в апротонных средах рассмотрено в монографии [63]. Как можно было бы ожидать на основании вышеизложенного, восстановление хинонов, например (21), до семихинон-анионов, например (23), с участием одного электрона должно было бы наблюдаться как отдельная стадия, предшествующая восстановлению до дианиона. Однако в апротонной среде катион электролита фона может являться «жесткой» кислотой, т. е. играть ту же роль, что и $H^+$. Так, было показано [64], что хинон (21) восстанавливается в две одноэлектронные волны в MeCN на фоне $Et_4NClO_4$ и в одну двухэлектронную волну на фоне $LiClO_4$. Это напоминает полярографическое поведение бензила в ДМФА [1]. Аналогичные исследования проведены и для нафтохинонов [65].

До анион-радикала восстанавливается на ртутном капающем катоде в ДМФА и ряд α- и β-замещенных антрахинонов. Найдена хорошая корреляция $E_{1/2}$ с энергиями низших незанятых молекулярных орбиталей (в приближении Хюккеля) [66].

Свойства анион-радикалов, образующихся при электровосстановлении триалкилциклогексадиен-2,5-онов и метиленхинонов, были изучены различными методами, включая спектроскопию ЭПР [48, 67, 68].

Данные по физической химии семихинон-анионов и вообще ион-радикалов семидионов обобщены в работе [69].

#### Библиографический список

1. R. Bieber and G. Trumpler, Helv. Chim. Acta, *30*, 2000 (1947); 31, 5 (1948).
2. (a) M. Ashworth, Coll. Czech. Chem. Commun., *13*, 229 (1948), (б) R. H. Philp Jr., T. Layloff, and R. N. Adams, J. Electrochem. Soc.

3 P. Pasternak, Helv. Chim. Acta, *31*, 753 (1948)
4. (a) P. Zuman, D. Barnes, and A Ryvolova-Kejharova, Discuss Faraday Soc., *45*, 202 (1968); (б) V. Toure, M. Levy, and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., *56*, 285 (1974); (в) P. Zuman and L. Spritzer, ibid., *69*, 433 (1976); (г) Никулин В. Н., Каргина Н. М., Каргин Ю. М.//Ж. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 2712, (д) Никулин В. Н., Каргина Н. М., Каргин Ю. М.// Ж. общ. хим. 1974. Т. 44. С. 2520. (е) Никулин В. Н., Каргина Н. М., Каргин Ю. М. и др.//Ж. общ. хим. 1977. Т. 47. С. 1595; (ж) Каргин Ю. М., Латыпова-Кондранина В. З., Каргина Н. М. и др.//Ж. общ. хим. 1978. Т. 48. С. 2746
5. J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1533 (1970)
6. S. Wawzonek and Gundersen, J. Electrochem. Soc., *111*, 324 (1964); J. C. Johnston, J. D. Faulkner, L. Mandell, and R. A. Day, Jr., J. Org. Chem., *41*, 2611 (1976)
7. J. Wiemann, ibid., 2545 (1964).
8. J. Heyrovsky, *A Polarographic Study of Electrokinetic Phenomena*, Actual. Sci. Ind. No. 90, Herman, Paris. 1934; *Polarographie, theoretische Grundlagen, practische Ausfuhrung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode*, Springer-Verlag, Vienna, 1941, p. 185.
9 R. W. Moshier, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *15*, 107 (1943).
10. H. Adkins and F. W. Cox, J. Am. Chem. Soc., *60*, 1151 (1938)
11. (a) M. Fields and E. R. Blout, ibid., *70*, 930 (1948); (b) E. Paspaleev and K. Batzalova, Monatsh. Chem., *101*, 166 (1970).
12 A. Winkel and G. Proske, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *69*, 1917 (1936).
13. Нейман М. Б., Маркина З. В.//Зав. лаб. 1947. Т. 13. С. 1177.
14. E. I. Fulmer, J. J. Kolfebach, and L. A. Underkofler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *16*, 469 (1944)
15 M. von Stackelberg and W. Stracke, Z. Electrochem., *53*, 118 (1949).
16 H. Adkins, R. M. Elofson, A. C. Rossow, and C. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., *71*, 3622 (1949).
17 S. S. Katiyar, M. Lalithambika, and G. C. Joshi, J. Electroanal. Chem., *53*, 439 (1974); S. S. Katiyar, M. Lalithambika, and D. N. Dhar, ibid., *53*, 449 (1974)
18 Страдынь Я. П., Писарева В. С., Коршунов С. П.//Ж. орг. хим. 1977. Т. 13. С. 788
19 Крыталь Г. В., Яновская Л. А., Кучеров В. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 109
20. Кононенко Л. В., Лаврушина О. В., Максимов В. П., Безуглый В. Д.//Ж. общ. хим. 1977. Т. 47. С. 1582.
21. R. Lines, B. S. Jensen, and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B32*, 510 (1978)
22 S. Ishiwata and T. Nozaki, J. Pharm. Soc. Jpn., *71*, 1257 (1951)
23. G. Shima, Mem. Coel. Sci. Kyoto Imp. Univ., *A12*, 327 (1929)
24 R. A. Misra and A. K. Yadov, Electrochim. Acta, *25*, 1221 (1980); H. Lund, Denki Kagaku, *45*, 2 (1977)
25 Майрановский С. Г., Гультяй В. П., Спиридонова Л. А. и др.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1607
26 C. Degrand, B. Grosjean, and P. L. Compagnon, Bull. Soc. Chim. Fr., *2*, 281 (1973).
27. C. Degrand, and Lacour, ibid., *2*, 817 (1976).
28 C. Degrand, P.-L. Compagnon, and M. Lacour, Electrochim. Acta, *23*, 705 (1978)
29 J. Sarrazin and A. Tallec, ibid., *22*, 1189 (1977).
30 A. Misono, T. Osa, and T. Ueno, Nippon Kagaku Zasshi, *69*, 945 (1966); Chem. Abstr., *66*, 74582e (1967).
31 J. Wiemann, M. Dedieu, and D. Lelandais. Fr. Pat. 1.591.372. June 5 1970, Chem. Abstr., *74* 70990r (1971)
32 R. Vadazy and R. E. Cover, J. Electroanal. Chem., *49*, 433 (1974)





33 A. Misono, T. Osa, and T. Ueno, ibid., *88*, 1184 (1968); Chem. Abstr., *69*, 58794c (1968)
34 L. Mandell, R. F. Daley, and R. A. Day, Jr., J. Org. Chem., *41*, 4087 (1976).
35 R. F. Sioda, B. Terem, J. H. P. Utley, and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 561 (1976).
36 L. A. Powell and R. M. Wightman, J. Am. Chem. Soc., *101*, 4412 (1979)
37 J. Wiemann and M. L. Bouguerra, Ann. Chim. (Paris), *3*, 215 (1967)
38 H. Lund and A. D. Thomsen, Acta Chem. Scand., *23*, 3567 (1969); A. D. Thomsen and H. Lund, ibid., *23*, 3582 (1969).
39 J. Wiemann and M. L. Bouguerra, Ann. Chim. (Paris), *2*, 35 (1967)
40 J. Simonet, C. R. Acad. Sci, Ser. C, *263*, 1546 (1966)
41 F. Touboul, F. Weisbuch, and J. Wiemann, ibid., *268*, 1170 (1969)
42 Лаврищева Л. Н., Володина Т. А., Белов В. Н.//*Труды Моск. хим.-тех нол. ин-та им. Д. И. Менделеева* 1968. Вып. 57. С. 106. P. Tissot and P. Margaretha, Helv. Chim. Acta, *60*, 1472 (1977).
43 Таран Л. А., Березина С. И., Смоленцева Л. Г. и др.//Электрохимия 1975. Т. 11. С. 601.
44 Таран Л. А., Березина С. И., Смоленцева Л. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2611.
45 H. Satonaka, Z. Saito, and T. Shimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., *46*, 2892 (1973).
46. J. Sarrazin and A. Tallec, Tetrahedron Lett., 1579 (1977).
47. L. Kariv and J. Hermolin, Electrochim. Acta, *18*, 417 (1973)
48. Кудинова Л. И., Володькин А. А., Ершов В. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2611
49. D. Zacharova-Kalavska, A. Perjessy, and P. Hrnčiar, Coll. Czech. Chem. Commun., *38*, 2461 (1973)
50. L. G. Chatten, R. W. Daisley, and C. J. Oilliff, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 469 (1973); K. Junghans, Chem. Ber., *106*, 3465 (1973)
51. L. Touboul and G. Dana, Tetrahedron, *31*, 1925 (1975).
52 C. J. H. King, U. S. Pat. 4,133,729 (Jan. 9, 1979); Chem. Abstr., *90*, 112128r (1979)
53 J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *236*, 685 (1966)
54. J. P. Petrovich, M. M. Baizer, and M. R. Ort, J. Electrochem. Soc., *116*, 749 (1969).
55. R. G. Harvey and E. V. Jensen, Tetrahedron Lett., 1801 (1963).
56 L. Mandell, F. J. Heldrich, and R. A. Day, Jr., Synth. Commun., *11*, 55 (1981).
57 A. Mazzenga, D. Lomoltz, J. Villigas, and C. J. Polowcqyk, ibid., 1665 (1969).
58 J. Wiemann, M. R. Monot, and J. Gardan, C. R. Acad. Soc., *245*, 172 (1957).
59 P. Margaretha and P. Tissot, Nouv. J. Chim., *3*, 13 (1979).
60 L. I. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek, and P. M. Ptoff, J. Am. Chem. Soc., *63*, 1018 (1941); I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, 2nd ed., Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1952, p. 699 ff.
61 I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, ibid., Vol. I, p. 153 ff.
62 E. g., D. J. Pietrzyk, Anal. Chem. Ann. Rev., *38*, 278R (1966)
63 Мани Ч., Барнес К. *Электрохимические реакции в неводных системах*. Пер. с англ. М.: Химия. 1974. С. 187—192.
64 B. R. Eggins, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1267 (1969).
65 T. Fujinaga, K. Izutsu, and T. Nomura, J. Electroanal. Chem., 29, 203 (1971)
66. A. E. Brodsky, L. L. Gordienko, and L. S. Degtiarev, Electrochim. Acta *13*, 1095 (1968)
67 Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2337
68. Володькин А. А., Ершов В. В., Прокофьева Т. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 1203
69 G. A. Russel, in *Radical Ions* (E. T. Kaiser and L. Kevan, eds.). Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 87–150

# ГЛАВА 11. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Л. Эберсон, Дж. Атли*

Эта глава посвящена катодному восстановлению карбоновых кислот и их производных — сложных эфиров, ангидридов, гидразидов и нитрилов. Рассмотрены также и циклические производные замещенных карбоновых и поликарбоновых кислот — лактоны, лактамы, имиды и ангидриды; обсуждаются только реакции, затрагивающие непосредственно функциональную группу.

Реакции катодного восстановления карбоксильной группы и ее производных, представляющие практический интерес, известны довольно давно; соответствующие данные и обсуждение этих реакций можно найти в ряде обзоров [1—5]. Эти процессы, как правило, проводят при постоянном токе в тщательно выбранных и контролируемых условиях (растворитель, температура, pH, материал электрода). Работы, посвященные исследованию механизма таких процессов, появились лишь недавно, и поэтому наши знания в данной области далеко не полны.

## 11.1. Карбоновые кислоты

Катодное восстановление карбоновой кислоты может приводить либо к соответствующему альдегиду (двухэлектронный процесс), либо к спирту (четырехэлектронный процесс) (уравнения 11.1, 11.2).

$$RCOOH \xrightarrow{+2e+2H^+} RCH(OH)_2 \rightleftarrows RCHO + H_2O \qquad (11.1)$$

$$RCHO \xrightarrow{+2e+2H^+} RCH_2OH \qquad (11.2)$$

Альдегиды, как правило, восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах, чем карбоновые кислоты, поэтому остановить восстановление на стадии образования альдегидов довольно трудно. Тем не менее это возможно в отдельных случаях, и некоторые из них будут рассмотрены далее.

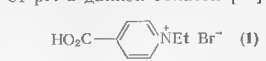
Неактивированные алифатические и ароматические карбоновые кислоты, не содержащие электроноакцепторных групп, а также фрагментов, которые восстанавливаются легче, чем карбоксигруппа, дают на полярограммах в водных [6] и неводных [7, 8] растворителях хорошо выраженную волну, которая, как правило, отвечает восстановлению протонов до водорода. Так, например, волна, соответствующая выделению водорода из уксусной кислоты, наблюдается в ацетонитриле на фоне 0,1 *М* перхлората тетраэтиламмония при —2,3 В (отн. нас. КЭ), а в водной среде в средней области значений pH — при —1,76 В (отн



нас. КЭ). Результаты электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) уксусной кислоты в ацетонитриле при —2,3 В (отн. нас. КЭ) показывают, что электродным процессом действительно является восстановление протонов. Второй волны в этих средах в доступной области потенциалов не наблюдается. Это свидетельствует о том, что анион $RCOO^-$, образующийся после восстановления протона, восстанавливается очень трудно. Поэтому маловероятно, чтобы неактивированные карбоновые кислоты могли легко восстанавливаться в слабокислой, щелочной или неводной средах. В сильнокислой среде ситуация может быть несколько иной, так как протонирование карбоксигруппы может привести к образованию соединения, способного принимать электроны по связи углерод — кислород.

При восстановлении дикарбоновых кислот в среде ацетона характер зависимостей потенциалов полярографических волн и их предельных токов от концентрации позволяет предположить, что при низкой концентрации степень диссоциации этих кислот достаточна для того, чтобы преобладающим был процесс восстановления сольватированных протонов, тогда как при повышенных концентрациях должно наблюдаться более трудно протекающее восстановление недиссоциированной кислоты [9].

Восстановление кислот, содержащих некоторые активирующие группы, может протекать и без выделения водорода. Примером может служить [10] бромид 1-этил-4-карбоксипиридиния (**1**). При pH $< 7$ наиболее легко восстанавливается карбоксильная группа. По мере роста pH значение $E_{1/2}$ смещается в сторону более отрицательных потенциалов таким образом, что кривая зависимости $E_{1/2}$ от pH может быть аппроксимирована тремя прямыми: первая (pH 0,5—1,5) с наклоном 0,029 В/pH, вторая (pH 2—7) с наклоном 0,068 В/pH и третья (pH 8—13) с наклоном 0,007 В/pH. Общее изменение $E_{1/2}$ составляет от —0,74 В в сильнокислом растворе до —1,22 В в щелочном. Выделение водорода наблюдается при более отрицательных потенциалах. На основании зависимости $E_{1/2}$ от pH был сделан вывод, что электрохимически активное соединение в интервале pH 8—13 содержит карбоксильную группу в виде карбоксилат-иона, а при pH $< 7$ существует в недиссоциированной форме. Так как p$K$ данной кислоты равно 1,75, то в интервале pH 2—7 карбоксигруппа должна образовываться на поверхности электрода в результате реакции рекомбинации, на что и указывает наклон зависимости $E_{1/2}$ от pH в данной области [11].



(**1**)

Электролиз катиона соли (**1**) при контролируемом потенциале в слабокислых буферных растворах приводит с хорошим выходом к соответствующему альдегиду, если реакцию прекращают после того, как количество израсходованного электриче-

ства составило 2F/моль (более продолжительный электролиз ведет к постепенному восстановлению альдегида). Выходы бромида 4-формил-1-этилпиридиния при катодном восстановлении бромида 4-карбокси-1-этилпиридиния [10] при 25°С при различных pH приведены ниже:

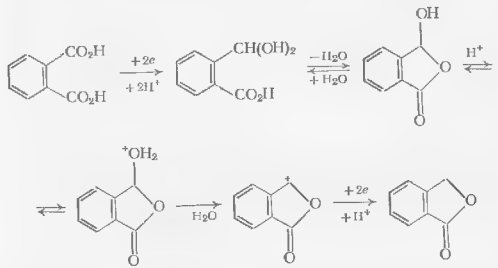
| pH | Выход, % | pH | Выход, % |
|---|---|---|---|
| 0,15 | 30 | 5,15 | 63 |
| 1,35 | 55 | 6,29 | 29 |
| 2,55 | 75 | 9,15 | 0 |
| 4,45 | 72 | | |

Как видно, наибольший выход альдегида может быть достигнут в области pH 2—5. В щелочной среде обнаружить альдегид не удается, так как более легко восстанавливающимся фрагментом молекулы, по-видимому, становится гетероциклическое кольцо. При pH $< 0$ количество образующегося альдегида также пренебрежимо мало, что можно объяснить дальнейшим восстановлением альдегида до спирта или даже до полностью восстановленного продукта — катиона 4-метил-1-этилпиридиния. Аналогично при катодном восстановлении пиридинкарбоновой-2 и -карбоновой-4 кислот в сильнокислой среде образуются соответственно 2- и 4-метилпиридины [12].

Альдегиды обычно восстанавливаются легче карбоновых кислот, однако, как, например, в рассмотренном выше случае, в водных растворах они существуют преимущественно в виде гидратов (см. уравнение 11.1). Такие гидраты восстанавливаются труднее, чем карбоновые кислоты. Установлено [13, 14], что аналогично ведут себя и некоторые другие соединения: пиридинкарбоновые-2 и -4 кислоты, имидазолкарбоновая-2 и триазолкарбоновая-2 кислоты. В последнем случае выход альдегида невелик из-за наличия конкурирующей реакции восстановления кольца. При пониженной температуре из-за замедления реакции дегидратации выход альдегидов увеличивается.

Исходя из вышесказанного, по-видимому, можно сделать вывод [14], что для восстановления карбоксигруппы до альдегидной необходимо соблюдение следующих условий: 1) карбоксигруппа должна быть активирована сильной электроноакцепторной группой; 2) карбоксигруппа должна быть наиболее легко восстанавливающейся группой в молекуле (что автоматически исключает присутствие в качестве активирующих групп нитрогруппы и некоторых азотсодержащих гетероароматических групп); 3) дальнейшему восстановлению образующегося альдегида должно препятствовать образование из него невосстанавливающегося соединения, например гидрата или полуацеталя. Последнее требование является, по-видимому, наиболее важным и обязательным

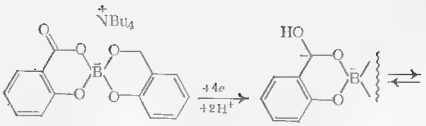
Перечисленным требованиям полностью отвечают и, следовательно, могут быть электрохимически восстановлены до альдегидов такие кислоты, как щавелевая (она восстанавливается до глиоксиловой кислоты) и молочная [3]. Однако фталевая кислота, которую также можно рассматривать как активированную кислоту, в нейтральном или слабо кислом электролите на свинцовом катоде до альдегида не восстанавливается, а превращается во фталид, возможно, из-за того, что промежуточная гидратированная альдегидокислота находится в равновесии с гидроксифталидом [15], который после протонирования и отщепления молекулы воды легко восстанавливается (уравнение 11.3).



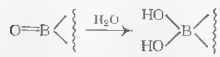

(11.3)

Восстановление фталевой кислоты в кислых растворах (например, в 5 %-й водной серной кислоте) дает с хорошим выходом 1,2-дигидрофталевую кислоту [16—21]; *транс-* и *цис*-изомеры образуются в соотношении приблизительно 6:1 [21]. Для проведения таких электролизов ранее широко использовали свинцовые катоды, но в процессе восстановления на них образуется пористый слой органического осадка [22], и поэтому целесообразнее использовать в качестве катодного материала ртуть [23]. Гидратация является далеко не единственным способом защиты альдегидной группы от дальнейшего восстановления. В частности, альдегид непосредственно в момент образования может быть переведен в боратный комплекс гидрата [24—27] или в комплекс с гидросульфитом [28, 29]. В тех случаях, когда в реакционной смеси присутствуют катионы натрия, возникает возможность непрямого восстановления, например амальгамой натрия. Имеются убедительные доказательства, что при восстановлении салициловой кислоты промежуточными продуктами являются боратные комплексы, например (2). Соль (2) была выделена и охарактеризована [27]; в присутствии доноров протонов она подвергается четырехэлектронному восстановлению. Возможный механизм этого процесса может быть описан уравнением (11.4).

В некоторых из упомянутых выше методов синтеза используют двухфазные системы. При этом важное значение имеет



(II.4)



(II.4a)

быстрая экстракция альдегида в органическую фазу до того, как произойдет его дальнейшее восстановление [24—26]. Было показано [26], что правильный выбор буферного раствора и двухфазной системы позволяет проводить восстановление ароматических кислот до альдегидов с приемлемым выходом (>50 %). Кроме того, было установлено, что вероятность успешного осуществления этого процесса тем выше, чем ниже $E_{1/2}$ восстановления соответствующего метилового эфира кислоты.

Для ароматических карбоновых кислот возможны и два других типа реакции восстановления. Довольно интересен первый из них. Имеются данные [30], что основным продуктом восстановления бензойной кислоты на освещенном германиевом катоде в 80 %-м водном EtOH является бензил. Этот результат может быть если и не объяснен, то по крайней мере описан уравнением (11.5):

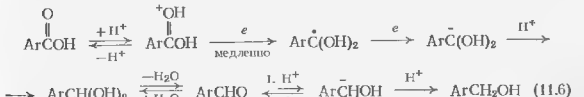
$$PhCOOH \xrightarrow[-H_2O]{+e+H^+} PhC\dot{O} \longrightarrow {}^1/_2PhCOCOPh \qquad (11.5)$$

Более реален механизм реакции второго типа, т. е. полное четырехэлектронное восстановление. Эта реакция протекает в сильнокислых растворах на свинцовых или ртутных катодах; в этих условиях неактивированные ароматические карбоновые кислоты восстанавливаются с хорошим выходом до соответствующих бензиловых спиртов [18, 31 33]. Указанная реакция может быть легко реализована в промышленном масштабе. Так, например, описан [34] фильтропрессный электролизер для непрерывного процесса восстановления бензойной кислоты.

Механизм четырехэлектронного восстановления бензойной кислоты подробно изучен [35—38]. При использовании ртутного катода выход по току (при восстановлении до смеси альдегида и спирта) существенным образом зависит от природы катиона.



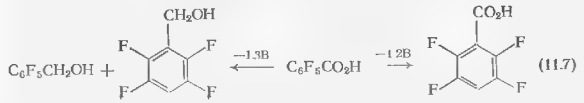
В присутствии катионов тетраметиламмония эффективность восстановления выше, чем в присутствии катионов щелочного металла. Это объясняют [37] тем, что на потенциалопределяющей стадии перенос электрона осуществляется на ионную пару, в которой заряд аниона бензоата существенно делокализован. Были предприняты попытки оценить относительный вклад наиболее вероятных стадий в общий четырехэлектронный процесс восстановления путем прямого определения скоростей исчезновения ароматической кислоты или образования продуктов и соотнесения этих параметров с влиянием заместителей и потенциалом [35, 38]. В обоих случаях скорости восстановления замещенных бензойных кислот находились в соответствии с предсказаниями, сделанными на основании качественной теории влияния заместителей, а в одной из работ была получена [38] хорошая корреляция с константами Гаммета. В рассматриваемых системах восстановление кислоты должно конкурировать с процессом выделения водорода. В более поздних работах в качестве электролита была использована 1 *М* серная кислота [38]; в этих условиях для описания механизма восстановления наиболее подходит уравнение (11.6).



(11.6)

В более кислых средах доля протонированной кислоты будет выше. В некоторых случаях в реакционную смесь в качестве сорастворителя добавляли спирт; это может привести к образованию эфиров, которые восстанавливаются легче, чем соответствующие кислоты.

Поскольку восстановление карбоксигруппы протекает достаточно трудно, приведенный выше метод обычно не может быть использован для восстановления замещенных кислот, содержащих более легко восстанавливающиеся фрагменты или группы. Так, например, при восстановлении пентафторбензойной кислоты на ртутном катоде в 20 %-й серной кислоте при —1,2 В (отн. нас. КЭ) отщепляется фтор, и с выходом 75 % образуется 2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота [39]. Однако при потенциалах более отрицательных, чем —1,3 В, начинает сказываться процесс восстановления карбоксигруппы и образуется смесь пентафтор- и тетрафторбензиловых спиртов (уравнение 11.7).

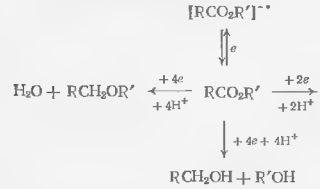


(11.7)

Алифатические карбоновые кислоты также могут быть восстановлены, хотя и с низким выходом; при этом необходимо использование сильнокислых электролитов. Так, фенилуксусная кислота в растворе 50 %-й серной кислоты в этаноле на свинцовом катоде восстанавливается до β-фенилэтанола с выходом 25—35 % [40], а масляная кислота в 80 %-й серной кислоте — до бутанола с выходом 6,5 % [41]. Масляная кислота может быть восстановлена до бутанола с выходом 17 % и в 7 %-м водном растворе гидроксида натрия, несмотря на то что в объеме раствора присутствует в основном трудно восстанавливающийся карбоксилат.

### 11.2. Сложные эфиры, лактоны и ангидриды

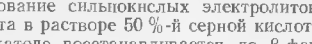
Как и в случае карбоновых кислот, восстановление неактивированных эфиров протекает довольно трудно, если не использовать сильнокислые растворы. Сложные эфиры ненасыщенных кислот, например α,β-ненасыщенных и ароматических, восстанавливаются довольно легко из-за активирующего влияния на соседний ненасыщенный фрагмент молекулы такого сильного акцептора электронов, как эфирная группа. В этих случаях в результате восстановления могут образовываться как продукты реакций гидродимеризации и гидрирования ненасыщенного фрагмента (например, ароматического кольца), так и продукты восстановления сложноэфирной группы. Общее уравнение (11.8) описывает все перечисленные возможные направления реакции, но дальнейшее обсуждение будет касаться в основном восстановления сложноэфирной группы.



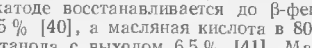

(11.8)

Первая стадия восстановления сложных эфиров в кислой среде приводит к альдегиду, по-видимому, через промежуточное образование полуацеталя (уравнение 11.9). Этот альдегид, если только он не стабилизируется путем образования в результате реакций присоединения электрохимически неактивного соединения, восстанавливается на второй стадии до соответствующего спирта (а иногда также и до пинакона). Однако в сильнокислой среде с этой реакцией конкурирует реакция образования простых эфиров (уравнение 11.10), которая иногда протекает с высоким выходом [18, 31, 42, 43].






(11.9)



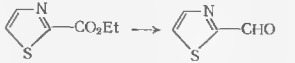

(11.10)

Данные, полученные при исследовании некоторых ароматических сложных эфиров методом вольтамперометрии [44—47], особенно циклической вольтамперометрии, однозначно свидетельствуют о том, что в отсутствие доноров протонов происходит обратимое образование анион-радикалов [4]. Потенциал пика восстановления метилбензоата в ДМФА равен —2,29 В (отн. нас. КЭ). Для сравнения можно указать, что диметилтерефталат восстанавливается при —1,68 В, а фталевый ангидрид — при —1,25 В [4]. Потенциалы полуволн при восстановлении эфиров общей формулы $ArCO_2Me$ в небуферном растворе с pH 7,2 линейно коррелируют со значениями σ-констант [44]. Наличие электроноакцепторных заместителей или алкоксигруппы в ароматическом кольце смещает $E_{1/2}$ в область менее отрицательных значений потенциала. В целом, сложные эфиры восстанавливаются легче, чем соответствующие карбоновые кислоты. Анион-радикалы метил-, этил- и изопропилбензоатов были зафиксированы методом ЭПР при восстановлении этих соединений в ацетонитриле на фоне перхлората тетрапропиламмония [45]. Аналогичным образом были изучены [48] анион-радикалы некоторых ангидридов, в том числе фталевого ангидрида.

Несмотря на потенциальную синтетическую ценность реакции катодного восстановления сложных эфиров, ее гораздо реже используют для препаративных целей, чем восстановление карбоновых кислот. Неактивированные сложные эфиры на свинцовом катоде в сильнокислой среде либо восстанавливаются очень медленно, либо не восстанавливаются вообще [42], тогда как восстановление метил- и этилбензоатов приводит к смеси бензилового спирта и соответствующего простого эфира [42, 43]. Фенил- и бензилбензоаты [18, 31], а также этил-2-хлор- и этил-3-хлорбензоаты [43] при восстановлении дают в основном простые эфиры.

При восстановлении активированных сложных эфиров, как и при восстановлении карбоновых кислот, возникает проблема прекращения процесса на стадии образования альдегида, т. е. альдегид сразу после образования должен быть переведен в электрохимически неактивную форму. Так, при восстановлении этилтиазолкарбоксилата-2 на ртутном катоде [0,8 н. HCl; —0,85 В (отн. нас. КЭ)] [14] гидратированный альдегид может быть получен с выходом около 70 % (уравнение 11.11). По-видимому, по тем же самым причинам катодное восстановление диэтилтерефталата и диэтилфуран- и диэтилтиофендикарбокси-

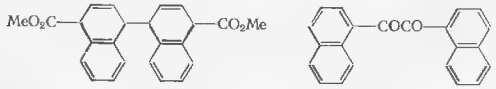
латов-2,5 [44, 45] при контролируемом потенциале (в интервале —1,50 ÷ —1,65 В) в буферном этанольном растворе с «pH» 4,2 приводит к эфирам соответствующих альдегидокислот. Диэтилоксалат [49] на ртутном катоде в кислой среде восстанавливается до α-алкокси-α-гидроксиянтарной кислоты (выход 35—50 %). В противоположность этому диэтил- и моноэтилфталаты при аналогичных условиях дают фталид [16, 50]



(11.11)

В апротонных средах восстановление диэтилоксалата протекает обратимо; образующийся при этом относительно стабильный анион-радикал был изучен методом спектроскопии ЭПР [51, 52]. Этот результат противоречит сделанным ранее выводам о том, что продукт одноэлектронного восстановления диэтилоксалата димеризуется и подвергается последующему расщеплению и декарбоксилированию с образованием аннон-радикала мезоксалата ($EtO_2CCOCO_2Et$) [53]. Однако восстановление далеко не всех эфиров щавелевой кислоты протекает обратимо; анион-радикалы некоторых из них (например, дибензилоксалата) распадаются с высокой скоростью [54].

Метиловый эфир нафтойной-2 кислоты, ароматическая система которого также электрохимически активна, восстанавливается [55] в присутствии борной кислоты в метаноле на ртутном катоде с образованием (нафтил-2)метанола (19 %), смеси диастереомерных пинаконов (19 %), получающихся в результате дальнейшего восстановления промежуточного альдегида, и смеси метиловых эфиров 1,2- и 1,4-дигидронафтойной-2 кислоты (42 %). В еще большей степени склонность к восстановлению ароматического кольца проявляется в случае метилового эфира нафтойной-1 кислоты, восстановление которого в тех же самых условиях приводит [56] к метиловому эфиру 1,4-дигидронафтойной-1 кислоты (43 %), димеру (3) (20 %), ди(нафтил-1)глиоксалю (4) (5 %) и (нафтил-1)метанолу (5 %). Однако поскольку электролиз проводили на ртутном катоде, а в качестве электролита использовали соль натрия, то возможно, что восстанавливающим агентом являлась генерированная электрохимически амальгама натрия.

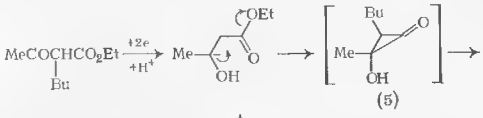


(3) (4)

2-Алкилацетоуксусные эфиры при восстановлении на свинцовом катоде в кислой среде вступают в интересную реакцию (перегруппировка Тафеля) с полным восстановлением функцио-



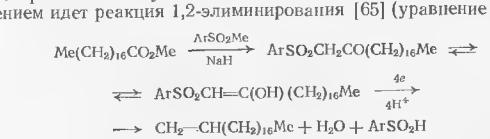
нальных групп [57—62] (уравнение 11.12). Аналогичные перегруппировки происходят и при восстановлении β-дикетоиов, и поскольку известно, что они протекают через промежуточный циклопропандиол [63], то возникает искушение предположить, что и перегруппировка Тафеля также идет через образование структур (5). Частичным подтверждением правильности уравнения (11.12) может служить и то, что одним из побочных продуктов подобной перегруппировки 2-бутилацетоацетата, как было доказано [62] (хотя и без выделения), является октандион-2,3.



(5)

(11.12)

Заслуживают упоминания случаи непрямого восстановления неактивированных сложных эфиров. Диметиладипинат был восстановлен электрогенерированными сольватированными электронами в ГМФТА; единственный продукт восстановления — *н*-гексан [64]. Алкены с терминальными двойными связями могут быть получены путем электрохимического восстановления сложных эфиров (и лактонов) при условии, что сначала эфир превращают в β-гидроксисульфон, который затем подвергают электрохимическому восстановлению; одновременно с восстановлением идет реакция 1,2-элиминирования [65] (уравнение 11.13).

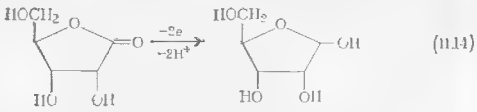


(82 %)

(11.13)

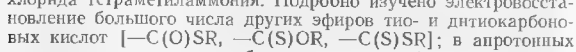
Лактоны могут быть восстановлены до гидроксиальдегидов. Хорошие результаты дает использование электровосстановления в случае лактонов сахарных кислот, так как при этом вследствие образования циклических ацеталей карбонильная группа стабилизируется, что препятствует дальнейшему восстановлению [3, 66—70]. Большое внимание, в частности, было уделено получению *D*-рибозы путем катодного восстановления *D*-рибоно-1,4-лактона (уравнение 11.14); при создании оптимальных условий для этой реакции необходимо, чтобы используемый электролит обладал достаточной буферной емкостью [67—70]. Вероятнее всего, что в результате электрохимического процесса образуется амальгама, которая и восстанавливает лактон.

Предпочтительнее использовать ртутный катод, однако было показано, что в присутствии катионов лития или натрия может быть использован свинцовый катод, если регенерация твердого раствора свинец — щелочной металл происходит с высокой скоростью и не слишком тормозится адсорбцией лактона [71].



(11.14)

Катодное восстановление эфиров ароматических тиолкарбоновых кислот ArC(O)SR протекает с расщеплением связи S—CO, давая с хорошим выходом тиол [72]. Так, например, *L*-цистеин получается с выходом 83 % при восстановлении *S*-бензоил-*L*-цистеина на ртутном катоде в водном ДМФА на фоне хлорида тетраметиламмония. Подробно изучено электровосстановление большого числа других эфиров тио- и дитиокарбоновых кислот [—C(O)SR, —C(S)OR, —C(S)SR]; в апротонных средах во многих случаях были получены стабильные анион-радикалы [52, 73, 74]. Нередко эти анион-радикалы реагируют с введенными в реакционную смесь электрофилами, например с алкилгалогенидами, вследствие чего оказалось возможным осуществить [75], хотя и с невысоким выходом (25—50 %) реакции, которые могут быть в общем виде описаны уравнением (11.15).



*I* — ртутный катод; ≈ —1,3В (отн. нас. КЭ); MeCN — $Pr_4NClO_4$ (11.15)

Ангидриды в качестве объектов катодного восстановления довольно редко привлекали внимание исследователей. В ацетонитриле и ДМФА на полярограммах наиболее легко восстанавливающихся циклических ангидридов [76] (пиромеллитовый, дибромпиромеллитовый и тетрафторфталевый) наблюдаются две одноэлектронные волны. В работе [77] приведены значения $E_{1/2}$, определенные в ацетонитриле, для нескольких моно- и диангидридов ароматических карбоновых кислот.

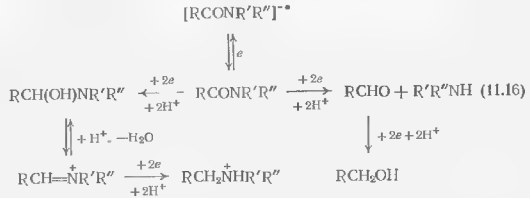
В результате электролиза ангидридов фталевой и пиромеллитовой кислот при контролируемом потенциале, равном потенциалу первой волны, были получены сильноокрашенные, неустойчивые в присутствии кислорода воздуха растворы соответствующих анион-радикалов, которые дают хорошо разрешенные спектры ЭПР [48]. Было проведено [78] препаративное восстановление фталевого ангидрида до фталида, однако усло-



вия, в которых проводился электролиз (водно-этанольный раствор карбоната аммония), однозначно указывает на то, что на самом деле восстановлению подвергался моноэтилфталат.

### 11.3. Амиды, лактамы, имиды и гидразиды

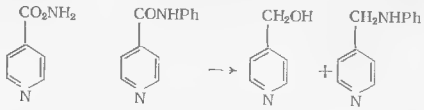
В сильнокислых средах на ртутном и свинцовом катодах карбонильные группы амидов, лактамов и имидов восстанавливаются обычно до метиленовой группы. В менее кислых средах возможно расщепление связей, и в зависимости от структуры субстрата и условий проведения реакции могут образоваться различные соединения (уравнение 11.16).



(11.16)

Исследования методами вольтамперометрии и спектроскопии ЭПР в апротонных условиях показали, что некоторые амиды, например *N*,*N*-диметилбензамид [4], *N*-алкилфталимиды [48, 79—81] и оксамиды [82] подвергаются обратимому одноэлектронному восстановлению до относительно стабильных анион-радикалов Подобным же образом было детально исследовано [83—85] электрохимическое генерирование анион-радикалов их тиоаналогов [RC(S)NRR', RR'NC(S)C(S)NR''R''' и ArC(S)CONRR']. Полярографическое поведение в водных растворах пиридинкарбоксамида-4 и некоторых его производных [86], а также карбоксамидов других гетероциклических систем [13, 14] было подробно изучено во всей области значений pH. В качестве примера целесообразно проследить, как сказываются на распределение продуктов электролиза структурные изменения в амидной группе пиридинкарбоксамида-4 и в соседних с ней фрагментах. Пиридинкарбоксамид-4 (**6**) дает полярографическую волну, $E_{1/2}$ которой изменяется от ≈—0,6 В при pH 0 до —1,3 В при pH 13, что связывают обычно с изменением степени протонирования. Электролиз амида (**6**) при контролируемом потенциале, равном —0,8 В (отн. нас. КЭ) в 0,8 *M* хлороводородной кислоте с хорошим выходом дает пиридинкарбальдегид-4, в то время как при pH 4,5 образуется (пиридил-4)метанол (4-гидроксиметилпиридин). Последнюю реакцию довольно трудно объяснить, так как при таком значении pH следовало бы ожидать значительной гидратации альдегида

Возможно, что использованный в данном эксперименте ацетатный буферный раствор оказывает сильное каталитическое влияние на процесс дегидратации. При замещении атома водорода в амидной группе на фенильную группу состав продуктов существенно изменяется. Электролиз *N*-фенилпиридинкарбоксамида-4 в 1 *M* хлороводородной кислоте при −0,75 В дает смесь 4-гидроксиметилпиридина и 4-анилинометилпиридина (уравнение 11.17)




(6) (11.17)

Пиридинтиокарбоксамид-4 в кислой среде восстанавливается в две двухэлектронные стадии; восстановление при потенциалах второй волны дает 4-аминометилпиридин. Эти три случая показывают, что выход продуктов при препаративном восстановлении амида существенно зависит от природы заместителя при амидной группе и что его замена сказывается в первую очередь на химической стадии процесса (см. уравнение 11.16). Для амидов ароматических карбоновых кислот в литературе можно найти исчерпывающие сведения о потенциалах их восстановления [87].

Описано [1—5] большое число примеров использования реакции электровосстановления амидной группы для препаративных целей. Как правило, эту реакцию проводят на свинцовых катодах в водных или водно-этаиольных растворах серной кислоты; при этом с хорошим выходом образуется соответствующее аминометильное соединение. Поскольку используемая среда обладает сильнокислыми свойствами, то можно предполагать, что во всех случаях восстановлению подвергается протонированный амид. Незамещенные амиды алифатических карбоиовых кислот $RCONH_2$ не изучались, однако успешно был восстановлен ряд *N*,*N*-диметил- или *N*,*N*-дифеиилзамещенных таких амидов. Хороший выход бензиламидов был получен при восстановлении бензамидов, причем в этих случаях замещение атомов водорода при азоте также способствовало образованию амина. Аналогично протекает восстановление тиоамидов.

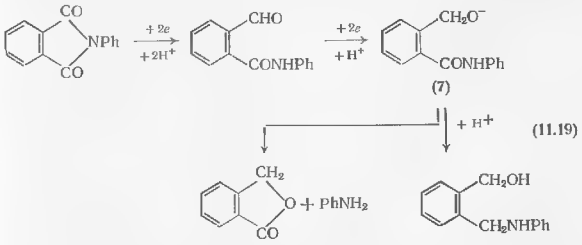
В нейтральном или щелочном растворе *N*-замещеиные бензамиды подвергаются катодному расщеплению с образованием бензилового спирта и амина [87, 88]. Эту реакцию проводят в растворе хлорида метиламмоиия в метаноле, который первоначально имеет нейтральную реакцию, но поскольку восстановление ведется в ячейке с разделеииыми анодным и катодным пространствами, то католит довольно быстро приобретает щелочную реакцию, и таким образом в течение большей частн электролиза реакция протекает в щелочиой среде.



При использовании в качестве растворителей аминов определенное значение для препаративных целей приобретает метод восстановления амидов электрогенерированными сольватированными электронами [89]. В первом случае применяют платиновые электроды, а в качестве электролита - раствор хлорида лития в метиламине. Соотношение образующихся в результате реакции спирта и альдегида зависит от наличия или отсутствия донора протонов (уравнение 11.18) Так, при $R = Me(CH_2)_8$ в отсутствие EtOH получается только спирт (выход 93 %), а в присутствии EtOH — спирт (24 %) и альдегид (58 %).

$$RCONHMe \xrightarrow[LiCl—MeNH_2]{Pt;\ -5\ ^\circ C} RCH_2OH + RCHO \qquad (11.18)$$

Фталамид и его производные восстанавливаются довольно легко (потенциал полупика в ДМФА составляет ≈—1,4 В (отн. нас. КЭ). По данным вольтамперометрии, в щелочном и апротонном растворах восстановление протекает в две одноэлектронные стадии [90—93]. Образование анион-радикала при потенциалах первой из них подтверждено методом спектроскопии ЭПР [48, 91, 92]. Подробно был исследован механизм восстановления производных фталимида [90—93]. Совокупность данных, полученных методами вольтамперометрии и препаративного электролиза, позволяет с достаточной степенью надежности полагать, что в неводном растворе механизм восстановления может быть описан уравнением (11.19). В частности, это подтверждается образованием *O*-ацетил-2-гидроксиметилбензанилида при восстановлении *N*-фенилфталимида в ДМФА в присутствии уксусного ангидрида [92], которое может быть объяснено реакцией последнего с промежуточным продуктом (7). В кислом растворе и в присутствии сильных доноров протонов в неводных растворителях наблюдается только одна двухэлектронная волна [93]. В условиях макроэлектролиза легко протекает дальнейшее восстановление, и в сильнокислых электролитах из имидов с хорошими выходами могут быть получены лактамы или полностью насыщенные циклические амины [1—5].




(11.19)

Восстановление ацилгидразидов изучено крайне мало. Результаты полярографического исследования гидразида пиридинкарбоновой-4 кислоты в кислом и нейтральном растворе свидетельствуют о том, что восстановление этого соединения протекает в две двухэлектронные стадии [94]. Электролиз этого гидразида при контролируемом потенциале приводит к расщеплению связи N—N с образованием пиридинкарбоксамида-4, который в дальнейшем восстанавливается до альдегида. Аналогично ведут себя и другие гидразиды гетероциклических карбоновых кислот.

### 11.4. Нитрилы

В кислой среде как алифатические, так и ароматические нитрилы восстанавливаются до аминов (уравнение 11.20), тогда как в нейтральной или щелочной среде происходит разрыв связи C—C (уравнение 11.21). Однако $\alpha,\beta$-ненасыщенные нитрилы в нейтральной или щелочной среде легко гидродимеризуются (см. гл. 20).

$$RCN \xrightarrow[+4H^+]{+2e} RCH_2NH_2 \quad (11.20) \qquad RCN \xrightarrow[+H^+]{+2e} RH + {}^-CN \quad (11.21)$$

Реакции (11.20) и (11.21) были изучены полярографически [95]. В кислой среде ароматические нитрилы типа $n$-$RCOC_6H_4CN$ (R = H или Me) при —0,70 В (отн. нас. КЭ) подвергаются четырехэлектронному восстановлению с образованием соответствующего бензиламина. Электрохимически активным в этом случае является протонированный нитрил. В нейтральной среде двухэлектронное восстановление нитрилов типа $XC_6H_4CN$ (X = = $n$-COO$^-$, $n$- и $м$-$SO_2NH_2$) приводит к образованию $C_6H_5X$ и цианид-аниона. Механизм восстановления был тщательно изучен на примере 2- и 4-цианопиридиниев [96, 97]; было показано, что важную роль в определении направления реакции играют как pH, так и материал электрода. Электрохимическое расщепление нитрилов может быть осуществлено в среде безводного аммиака [98], что делает возможным расщепление связи C—CN в алифатических нитрилах, например в циклогептанкарбонитриле и гептанкарбонитриле. Считают, что эта реакция протекает как восстановительное расщепление связи сольватированными электронами (см. гл. 27).

Электрохимическое восстановление многих ароматических нитрилов, включая бензонитрил, в ДМФА на фоне перхлората тетрапропиламмония позволило получить относительно стабильные анион-радикалы, спектры ЭПР которых были зафиксированы [99]. На полярограммах фталодинитрила в указанных условиях наблюдаются две одноэлектронные волны, и его электролиз при контролируемом потенциале, равном потенциалу второй волны, приводит к отщеплению цианогруппы.

Электровосстановление нитрилов использовали главным образом для препаративного синтеза аминов [12, 100—104], и в



торых случаях довольно эффективно электрокаталитическое гидрирование нитрилов [105]; при этом для ускорения восстановления в результате электрокаталитического выделения водорода применяют катоды с осажденными на них никелевой или палладиевой чернью.

Гидрохлориды иминоэфиров могут быть с хорошим выходом восстановлены до аминов на свинцовом катоде в водной серной кислоте [106]. Полезным процессом может быть, по-видимому, и катодное восстановление нитрилов в этанольном растворе серной кислоты, первой стадией которого является образование соли иминоэфира.

#### Библиографический список


1. F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1942
2. M. R. Rifi, in *Technique of Electroorganic Synthesis* (N. L., Wienberg, ed.), Part 2, Wiley-Interscience, New York, 1974. Chap. 8
3. F. D. Popp and H. P. Schultz, Chem. Rev., *62*, 19 (1962).
4. J. P. Coleman, in *The Chemistry of Acid Derivatives, Suppl. B.* (S. Patai, ed.), Wiley Interscience, New York, 1979, pp. 782—824.
5. L. Eberson and K. Nyberg, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 12. Dekker, New York, 1978, pp. 261—328.
6. Коршунов И. А., Кузнецова З. Б., Щепников М. К.//Ж. физ. хим. 1949 1, 23. С 1292; Chem. Abstr., *44*, 2873 (1950)
7. J. F. Coetzee and I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., *79*, 6110 (1957).
8. I. M. Kolthoff and T. B. Reddy, J. Electrochem. Soc., *108*, 980 (1961).
9. Крешков А. П., Рогатинская С. Л., Эмирджанова Г. Н.//Ж. общ. хим. 1973. Т. 47. С. 1379.
10. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 972 (1963).
11. P. Zuman, Fortschr. Chem. Forsch., *12*, 1 (1969)
12. J. P. Wibaut and H. Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *68*, 72 (1949).
13. P. E. Iversen and H. Lund, Acta Chem. Scand., *21*, 279 (1967).
14. P. E. Iversen and H. Lund, ibid., *21*, 389 (1967).
15. P. R. Jones, Chem. Rev., *63*, 461 (1963).
16. S. Ono, Nippon Kagaku Zasshi, *75*, 1195 (1954); Chem. Abstr., *51*, 12704 (1957).
17. P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., *48*, 1252 (1956); Fr. Pat. 1,516,599 (1968); Chem. Abstr., *70*, 92677 (1969)
18. C. Mettler, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *39*, 2933 (1906).
19. F. Somlo, Z. Electrochem., *35*, 769 (1929)
20. H. Suter, F. Beck, and A. Hrubesch, U.S. Pat. 3,471,381 (Oct. 7, 1969); H. Suter, H. Nohe, F. Beck, W. Bruegel, and H. Aschenbrenner, U.S. Pat. 3,542,656 (1970).
21. S. A. Cerefice and E. K. Fields, J. Org. Chem., *39*, 971 (1974).
22. F. Beck, Electrochim. Acta, *20*, 361 (1975).
23. F. Mizutani, N. Sato, and T. Sekine, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, *45*, 418 (1977).
24. C. Mettler, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *41*, 4148 (1908)
25. S. Ono and T. Yamauchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *25*, 404 (1952)
26. J. H. Wagenknecht, J. Org. Chem., *37*, 1513 (1972)
27. J. C. Hoffmann, P. M. Robertson, and N. Ibl, Tetrahedron Lett., 1972, 3433
28. J. A. May and K. A. Kobe, J. Electrochem. Soc., *97*, 183 (1950)
29. B. B. Dey and H. V. K. Udupa, Proc. 6th Meet. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet., 1955, p. 465; Chem. Abstr., *50*, 6221 (1956).

31. C. Mettler, Ber. Dtsch. Chem Ges., *38*, 1747 (1905).
32. F. Mayer and F. A. English, Liebigs Ann. Chem., *417*, 69 (1929); F. Mayer, W. Schäfer, and J. Rosenbach, Arch. Pharm., *267*, 581 (1929).
33. G. H. Coleman and H. L. Johnson, Org. Synth., *21*, 10 (1941).
34. G. Koranyi, L. Redey and G. Palffy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *100*, 305 (1979).
35. J. A. Harrison and D. W. Shoesmith, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *32*, 125 (1971).
36. R. G. Barradas, O. Kutowy, and D. W. Shoesmith, Can. J. Chem., *52*, 1635 (1974).
37. R. G. Barradas, O. Kutowy, and D. W. Shoesmith, Electrochim. Acta, *19*, 49 (1974).
38. M. D. Birkett and A. T. Kuhn, ibid., *21*, 991 (1976).
39. P. Carrahar and F. G. Drakesmith, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1562 (1968).
40. S. Ono and T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *26*, 232 (1953).
41. M. Masuno, T. Asahara, S. Kuroiwa, K. Shimizu, and J. Nakano, J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sec., *52*, 151 (1949); Chem. Abstr., 45, 1884 (1951).
42. J. Tafel and G. Friedrichs, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *37*, 3187 (1904).
43. C. Mettler, ibid., *37*, 3692 (1904).
44. J. Nakaya, H. Kinoshita, and S. Ono, Nippon Kagaku Zasshi, *78*, 935 (1957); Chem. Abstr., *53*, 21276 (1959); P. Zuman, *Substituent Effects in Polarography*, Plenum, New York, 1967, p. 61.
45. M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., *40*, 1822 (1967); Ильясова А. В., Каргин Ю. М., Левин Я. Л. и др.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1141.
46. J. Nakaya and S. Ono, J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sec., *74*, 907 (1953); Chem. Abstr., *48*, 8082 (1954).
47. G. C. Whitnack, J. Reinhart, and E. C. Cantz, Anal. Chem., *27*, 359 (1955).
48. R. E. Sioda and W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., *89*, 475 (1967).
49. W. Oroshnik and P. E. Spoerri, ibid., *63*, 3338 (1941).
50. W. M. Rodionov and V. C. Zvorukina, Bull. Soc. Chim. Fr., *5*, 840 (1938).
51. J. Voss, Tetrahedron, *27*, 3753 (1971).
62. J. Voss, K. Thimm, and L. Kistenbruegger, ibid., *33*, 259 (1977).
53. G. A. Russell and S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., *89*, 6623 (1967).
54. J. H. P. Utley and D. W. Sopher, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 134 (1981); D. W. Sopher, Ph. D. thesis, London University, 1980.
55. Мондодоев Г. Т., Пржиялговская Н. М., Белов В. Н.//Ж. орг. хим. 1965. Т. 1. С. 1257.
56. Мондодоев Г. Т., Пржиялговская Н. М., Белов В. Н.//Там же. 1965. Т. 1. С. 2048.
57. J. Tafel and H. Hahl, Ber. Dtsch. Chem Ges., *40*, 3312 (1907).
58. J. Tafel and W. Jurgens, ibid., *42*, 2548 (1909).
59. J. Tafel, ibid., *45*, 452 (1912).
60. H. Stenzel and F. Fichter, Helv. Chim. Acta, *17*, 674 (1934).
61. H. Stanzel, F. Fichter, and H. Arni, ibid., *19*, 392 (1936).
62. S. Wawzonek and J. E. Durham, J. Electrochem Soc., *123*, 500 (1976).
63. T. J. Curphey, C. W. Ammelotti, T. P. Layloff, R. L. McCartney, and J. H. Williams, J. Am. Chem. Soc., *91*, 2817 (1969).
64. Томилов А. П., Забусова С. Е., Кришталик Л. И. и др.//Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 1132.
65. T. Shono, Y. Matsumara, and S. Kashimura, Chem. Lett., *1*, 69 (1978).
66. M. Fedoronko, Adv. Carbohydr. Chem., *29*, 107 (1974).
67. Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Громова Г. В. и др.//Электрохимия 1972. Т. 8. С. 434.
68. Фиошин М. Я., Авруцкая И. А., Музыченко Л. А. и др.//Электрохимия 1972. Т. 8. С. 609.
69. S. Sugusawa and S. Matsumoto, U. S. Pat., 3,312 608 (1967), Chem Abstr., *60*, 12096 (1964).



70. T. Takahashi, T. Sekine, and Y. Kikuchi, Jpn. Kokai, *73*, 28, 410 (1973).
71. Авруцкая И. А., Киселева И. Г., Томашова Н. Н. и др.//Электрохимия 1978. Т. 14. С. 1048.
72. Farbwerke Hoechst A.-G., Neth. Pat. Appl. 6 602,261 (1966); Chem. Abstr., *66*, 38237 (1967).
73. J. Voss, W. Schmueser, and K. Schlapkohl, J. Chem. Res. (S), 1977, 144.
74. J. Voss and K. Schlapkohl, Tetrahedron, *31*, 2982 (1975).
75. L. Kistenbruegger and J. Voss, Liebigs Ann. Chem., 472 (1980).
76. M. Peover, Trans. Faraday Soc., *58*, 2370 (1962).
77. Пыхтина Ф. Е., Глухоедов Н. П., Кардаш И. Е. и др.//Ж. физ. хим. 1978. Т. 52. С. 1217.
78. B. Sakurai, Bull. Soc. Chem. Jpn., *7*, 127 (1932).
79. R. Woods, Electrochim. Acta, *15*, 815 (1970).
80. M. Hirayama, Bull. Chem. Soc., Jpn., *40*, 1557 (1967).
81. S. F. Nelsen, J. Am. Chem. Soc., *89*, 5256 (1967).
82. J. Voss, Tetrahedron, *28*, 2627 (1972).
83. J. Voss, Liebigs Ann. Chem., 1231 (1974).
84. J. Voss, ibid., 1220 (1974).
85. W. Schmueser and J. Voss, J. Chem. Res. (S), 149 (1978).
86. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 2325 (1963).
87. L. Horner and R. J. Singer, Liebigs Ann. Chem., 723 (1969).
88. L. Horner and H. Neumann, Neth. Pat. Appl. 6,509,235 (1967); Chem. Abstr., *66*, 105195 (1967).
89. R. A. Benkeser, H. Watanabe, S. J. Mels, and M. A. Sabol, J. Org. Chem., *35*, 1210 (1970).
90. A. Ryvolova-Kejharova and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 1019 (1971).
91. G. Farnia, A. Romanin, G. Capobianco, and G. Torzo, J. Electroanal. Chem., *33*, 31 (1971).
92. D. W. Leedy and D. L. Muck, J. Am. Chem. Soc., *93*, 4264 (1971).
93. J. Tirouflet, R. Robin, and M. Guyard, Bull. Soc. Chim. Fr., 571 (1956).
94. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 1077 (1963).
95. O. Manousek and P. Zuman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 158 (1965).
96. J. Volke and A. M. Kardos, Coll. Czech. Chem. Commun., *33*, 2560 (1968).
97. J. Volke and V. Skala, J. Electroanal. Chem., *36*, 383 (1972).
98. P. G. Arapakos and M. K. Scott, Tetrahedron Lett., 1975 (1968).
99. P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, and G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., *85*, 683 (1963).
100. K. Ishifuku, H. Sakurai, and H. Okamoto, Jpn. Pat. 180, 563 (1949), Chem. Abstr., *46*, 3432 (1952).
101. S. Sawa, Jpn. Pat. 5019 (1951); Chem. Abstr., *47*, 2617 (1953).
102. А.с. 132214 СССР. Способ электрохимического восстановления динитрила адипиновой кислоты.
103. T. Nonaka and K. Sugino, J. Electrochem. Soc., *114*, 1255 (1967); Смирнов Ю. Д., Салтыкова Л. Н., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1970. Т. 43. С. 1620.
104. Смирнов Ю. Д., Томилов А. П.//Ж. орг. хим. 1969. Т. 5. С. 864.
105. V. Khrishnan, A. Muthukumaran, K. Raghupathy, and H. V. K. Udupa, *Trans. SAEST*, *13*, 161 (1978); Chem. Abstr., *91*, 46346 (1979). V. Khrishnan, K. Raghupathy, and H. V. K. Udupa, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *88*, 433 (1978).
106. H. Wenker, J. Am. Chem. Soc., *57*, 772 (1935).

*Л. Хоркер*

## 12.1. Роль электролита фона

Несмотря на то что электролиты фона играют решающую роль в препаративной электрохимии, об этих «инертных помощниках» известно пока немного. В принципе, в условиях электрохимических реакций можно применять любые катионы и анионы. Для процессов катодного восстановления наиболее подходящими являются соли щелочных металлов иониевые соли, особенно четвертичные аммониевые соли; пригодны также фосфониевые, арсониевые и сульфониевые соли. Однако нужно отметить, что ониевые соли могут при восстановлении разлагаться, если потенциалы их разряда более положительны, чем потенциал восстановления исследуемого вещества. Химические реакции, связанные с разрядом ониевых катионов, рассмотрены в гл. 22.

В последние годы многие электрохимики изучали взаимодействие между восстанавливающимся веществом и поверхностью электрода, однако при этом они обычно не уделяли внимания роли электролита фона и растворителя. Среди большого числа работ нужно отметить две публикации [1, 2], в которых сделана попытка путем тонких электрохимических измерений определить характер взаимодействия между электродом и веществом.

Правильно выбранный электролит фона может влиять на состав продуктов реакции и их стереохимию. Это наиболее убедительно продемонстрировано на нескольких примерах катодной гидродимеризации активированных олефинов.

Катодное восстановление акрилонитрила в присутствии тозилатов щелочных металлов приводит в основном к пропионитрилу. Однако при использовании тетраалкиламмониевых солей с высоким выходом даже в водных системах образуется гидродимер — адиподинитрил [3]. Подобные же результаты получены с диэтилмалеинатом [4]. Независимо друг от друга две группы исследователей [5—7] пришли к представлению о влиянии двойного электрического слоя (рис. 12.1).

Из рис. 12.1 видно, что двойной слой построен из двух различных слоев. Первый слой состоит из молекул акрилонитрила и несольватированных тетраалкиламмониевых ионов, адсорбированных на электроде и, таким образом, вытесняющих молекулы воды. Анион-радикалы (или дианионы), образующиеся при электровосстановлении, не могут сразу протонироваться и реагируют с невосстановленными молекулами, образуя димерные анионы, которые после десорбции протонируются во втором слое, состоящем из гидрофильных анионов и воды.

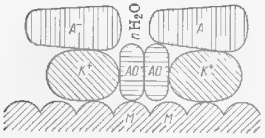



**Рис. 12.1.** Модель электрического двойного слоя при катодном восстановлении акрилонитрила до адиподинитрила.
M — поверхностные атомы металла электрода; $K^+$ — гидрофобный катион; $A^-$ — гидрофильный анион; AO — молекулы активированного олефина.



В отличие от тетраалкиламмониевых ионов ионы щелочных металлов гидратированы. Они поставляют воду в первый адсорбционный слой и способствуют протонированию электрохимически генерируемых промежуточных частиц. В этом случае образуется пропионитрил.

*Таблица 12.1. Влияние катионов фона на выход продуктов гидродимеризации некоторых соединений [8]*

| Соединение | Катод [a] | pH [a] | Выход гидродимера, %, при катионе фона | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $K^+$ | $Et_4N^+$ |
| Акрилонитрил | Pb | 7—8 | 10,8 | 71 |
| Метилакрилат | Sn | 7—8 | 36 | 55 |
| Окись мезитила | Zn | 14 | 45 | 41 |

[a] В этих условиях гидродимер был получен с максимальным выходом.

Пока не ясно, можно ли использовать эту простую модель при объяснении любого процесса катодной димеризации. Было показано [8], что дополнительные факторы, например взаимодействие между адсорбированными катионами электролита фона и молекулами вещества, существенно влияют на распределение продуктов катодной гидродимеризации (табл. 12.1). Непонятно, как с помощью модели, предложенной Жилле, можно объяснить уменьшение выхода гидродимера в присутствии солей тетраэтиламмония при переходе от акрилонитрила к метилакрилату и окиси мезитила.

В то же время было обнаружено [9], что при восстановлении ацетона до пинакона выход зависит от противоиона: $Me_4N^+ \gg Cs^+ > K^+ > Na^+ \gg Li^+$. При восстановлении бензофенона, ацетофенона и этилакрилата более высокие выходы гидродимеров были получены с *п*-толуолсульфонатом тетраэтиламмония, чем с *п*-толуолсульфокислотой [10].

Приведенные примеры показывают, что многое еще предстоит сделать, чтобы понять явления, происходящие в двойном слое, и роль, которую при этом играют электролиты фона. В работе [11] сделана попытка объяснить поведение электрохимически генерируемых анион-радикалов либо как анионов, либо как радикалов в зависимости от природы противоиона.

## 12.2. Соли аммония

Потенциалы восстановления некоторых катионов на капающем ртутном электроде приведены в табл 12 2 [12—17]

### 12.2.1. Химическое поведение солей аммония на катоде

При электролизе солей щелочных металлов в водном растворе на катоде выделяется водород. В отсутствие доноров протонов (например, в расплавленных солях) выделяются металлы, образующие амальгамы с ртутным катодом. Аналогично, электролиз аммониевых солей на ртутном электроде дает очень нестабильные аммониевые амальгамы, образование которых впервые наблюдали в 1808 г. [18]. В конце прошлого века получены также первые амальгамы алкиламмония. Особенно легко получить амальгаму тетраметиламмония [19], строение которой было установлено [20].

### 12.2.2. Ониевые амальгамы

Получению и свойствам амальгамы тетраметиламмония посвящены работы [20, 21]; амальгамы тетраалкиламмония с более длинными цепями стали известны лишь недавно. Растворы (0,1—1 моль/л) солей тетраалкиламмония $RR'_3NX$ ($R = R' = Me$, Et, Bu [23]; $R = C_6H_{13}$, $R' = Me$ [22]; $R = C_{12}H_{25}$, $R' = Me$) в таких апротонных растворителях, как ацетонитрил или диметилформамид, подвергали электролизу при низкой температуре в отсутствие кислорода при напряжении 10—20 В. Темные пористые массы, образующиеся на поверхности электрода, были выделены и исследованы методом Брауэра и Дюзинга [20]. Был определен состав амальгам: $R_4NI : Hg = 1 : (12—13)$ ($R = Me$, Et, Bu) [23] или $C_{16}H_{33}NMe_3I : Hg = 1 : 7$ [22]. Образование амальгам подтверждается следующими фактами.

1. Наличие остаточного потенциала (относительно стандартного электрода), устанавливающегося после прекращения электролиза.

2. Восстановление с помощью амальгам ароматических соединений (например, нафталина, антрацена и бифенила), алкилгалогенидов, ароматических нитрилов и нитросоединений до анион-радикалов, идентифицированных методом спектроскопии ЭПР [24].

Для того чтобы отличить восстановление органических веществ амальгамами тетраметиламмония от восстановления сольватированными электронами, процесс проводили [25] с помощью специально приготовленных амальгам [20]. Найдено, что бензофенон восстанавливается до дифенилкетила, стильбен — до бибензила, однако сульфоны, сульфонамиды и карбоксамиды не восстанавливаются [26, 27].

С помощью методики [23] удалось получить [28] амальгамы на основе $Me_4P$, $Et_4P$, $Ph_4P$, $Ph_3PMe$, $Ph_2PMe_2$ и $PhPMe_3$.



*Таблица 12.2. Потенциалы разряда (отн. нас. КСl) некоторых катионов*

| Катион | $-E$ ($E$; отн. Ag/AgCl/KCl), В | Литература |
|---|---|---|
| Аммоний | 2,00 [а] | [12] |
| Бензилгексакозилдиметиламмоний | 2,00 [б] | [14] |
| Бензил(диметил)фениламмоний | 1,59 | [14] |
| Бензилтрибутиламмоний | 2,5 [б] | [14] |
| Бензилтриметиламмоний | 2,08 [в]; 2,2 [б] | [12, 14] |
| Бутилтриметиламмоний | 2,9 [б] | [14] |
| Винилтриметиламмоний | 1,99 [в] | [12] |
| Гексакозилтриметиламмоний | 2,0[б] | [14] |
| Гексилтриэтиламмоний | 2,9 [б] | [14] |
| Гидроксиэтилтриметиламмоний | 2,15 [л]; 2,72 [г] | [12, 16] |
| Децилтриметиламмоний | 2,3[б] | [14] |
| *N,N*-Диметилпиперидиний | 2,67 [в]; 2,6[б] | [12, 14] |
| Диметил(фенил)этиламмоний | 2,71 [г] | [16] |
| Диэтиламмоний | 2,01 [а] | [12] |
| Изопентилдиметиламмоний | 2,44 [д] | [15] |
| Изопентилтриэтиламмоний | 2,48 [е] | [15] |
| Пиперидиний | 1,90 [а] | [12] |
| Пирролидиний | 2,11 [а] | [12] |
| Тетрабутиламмоний | 2,87 [в]; 2,75 [е]; 2,9 [б], 2,46 [д]; 2,57 [г] (2,07) [ж] | [12—17] |
| Тетрагексиламмоний | 2,854 [е] (2,87) [ж] | [13, 17] |
| Тетраизопентиламмоний | 2,954 [е] | [13] |
| Тетраметиламмоний | 2,65 [л]; 2,7 [б]; 2,94 [в]; 2,93 [в] (2,41) [ж] | [12, 14—17] |
| Тетраоктиламмоний | 3,05 [е] (2,99) [ж] | [13, 17] |
| Тетрапентиламмоний | 2,89 [з] | [13] |
| Тетрапропиламмоний | 2,71 [е], 2,52 [г] (2,54) [ж] | [13, 16, 17] |
| Тетраэтиламмоний | 2,78 [в]; 2,50 [е]; 2,90 [б] (2,47) [ж] | [12—14, 17] |
| Три(гидроксиэтил)этиламмоний | 2,38 [г] | [16] |
| Триметиламмоний | 1,82 [а]; 2,23 [г] | [12, 16] |
| Триметилметоксикарбонилэтиламмоний | 2 | [16] |
| Триметилоктиламмоний | 2,3 [б] | [14] |
| Триметилфениламмоний | 2,21 [в] 2,38 [д] | [12, 15] |
| Триэтиламмоний | 1,33 [а] | [12] |
| Этиламмоний | 2,08 [а] | [12] |

[а] $E_{1/2}$ 0,1 *M* раствора амина (соответствующего 0,01—0,03 *M* раствору гидроксида) в 0,1 *M* водном растворе хлорида или бромида тетраметиламмония [б] $E_{1/2}$ галогенида ($10^{-4}$ моль/л) в 0,1 *M* водном растворе $Bu_4NOH$. [в] Потенциал начала разряда в 0,1 *M* водном растворе гидроксида [г] $E_{1/2}$ в водном растворе $Me_4NBr$. [д] Потенциал разложения гидроксида в воде. [е] Потенциал разряда иодида (0,1 *M* раствор в 90 %-м MeOH) [ж] Потенциал начала разряда 0,1 *M* раствора галогенида в метаноле [17]. [з] Для гидроксида.

образование амальгам подтверждено измерением остаточного потенциала и реакциями с водой и нитробензолом.

При термическом разложении фосфониевых амальгам образуются третичные фосфины и углеводороды; разложение сульфониевых амальгам (см. ниже) приводит к тиоэфирам и смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов, а не к димерным продуктам. Эти процессы рассмотрены в гл. 22.

### 12.3. Соли фосфония

Полярографические характеристики некоторых фосфониевых солей приведены в табл. 12.3. Большое число реакций восстановления солей фосфония в полярографических условиях описано в работах [30—39]. К приведенным в этих работах значениям потенциалов полуволн следует относиться с осторожностью, поскольку полярограммы получены в различных условиях. В большинстве случаев восстановление протекает необратимо и потенциалы полуволн зависят от концентрации деполяризатора, температуры, периода капания, высоты ртутного столба, а также природы и концентрации вещества, подавляющего полярографический максимум.

Интерпретация полярограмм затруднена, если имеется несколько волн восстановления. Из 56 изученных фосфониевых солей [29] в восьми случаях получена одна волна восстановления, в 29 случаях — две волны, в девяти случаях — три волны, в пяти случаях — четыре волны и в пяти случаях — шесть волн. Волна при наименее отрицательном потенциале, вероятно, соответствует разряду фосфониевого иона и связанному с этим отщеплению лиганда. Волны при более отрицательных потенциалах, вероятно, соответствуют более глубокому восстановительному расщеплению, в результате которого образуются вторичные фосфины (см. гл. 22).

**Влияние заместителей на потенциал восстаиовления.** Между потенциалами полуволн алкилтрифенилфосфониевых солей и $\sigma^*$-константой Тафа иет линейной зависимости. Прямолинейная зависимость получена лишь в тех случаях, когда R в соединениях типа $RPPh_3$ представляет собой метил, бензил или дифенилметил. Замена фенильных групп тетрафенилфосфония одной, двумя или тремя метильными группами, а также одной или двумя этильными группами сдвигает $E_{1/2}$ в катодную сторону приблизительно на одинаковую величину (табл. 12.4). Последовательная замена фенильных групп в бромиде тетрафенилфосфония (см. табл. 12.3, № 14) *п*-толильными группами вызывает увеличение катодных сдвигов (см. табл. 12.3, №№ 15, 9, 18). Это может быть обусловлено электронодонорным действием метильной группы. Еще более отрицательные сдвиги наблюдаются при замене фенильных групп *п*-анизильными или диметиламинофенильными (ср. табл. 12.3, №№ 2, 7, 16). Сравнение потенциалов полуволн бис(фосфониевых) солей (см. табл. 12.3,



*Таблица 12.3. Полярографические характеристики[а] некоторых солей фосфония [29]*

| № п/п | Соединение | Волна | $-E_{1/2}$, В | $I_д$, мкА | $n$[б] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Аллилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,626 | 2,10 | 1,4 |
| | | 2 | 1,775 | 0,20 | 0,9 |
| | | 3 | 2,065 | 0,45 | 2,2 |
| | | 4 | 2,468 | 1,35 | 2,1 |
| 2 | *п*-Анизилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,835 | 1,26 | 1,4 |
| | | 2 | 1,988 | 0,26 | 1,8 |
| | | 3 | 2,128 | 0,56 | 1,9 |
| 3 | Бензилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,552 | 2,80 | 1,3 |
| 4 | Бис(*п*-диметиламинофенил)дифенилфосфонийбромид | 1 | 2,110 | 11,5 | 0,55; 1,15 |
| | | 1 | | | |
| 5 | Гексаметиленбис(трифенилфосфоний)дибромид | 2 | 1,822 | 4,75 | 1,8 |
| | | | 2,000 | 1,10 | 0,8 |
| 6 | Декаметиленбис(трифенилфосфоний)дибромид[в] | 1 | 1,715 | 1,25 | 0,8 |
| | | 2 | 1,916 | 0,65 | 2,2 |
| 7 | Ди-*п*-анизилдифенилфосфонийбромид | 1 | 1,790 | 0,98 | 1,3 |
| | | 2+3 | 1,954 | 3,12 | — |
| 8 | *п*-Диметиламинофенилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 2,026 | 7,5 | 1,05 |
| 9 | Ди-*п*-толилдифенилфосфонийбромид | 1 | 1,695 | 2,48 | 1,5; 0,9 |
| | | 2 | 2,092 | 1,18 | 0,9 |
| 10 | Додекаметиленбис(трифенилфосфоний)дибромид[в] | 1 | 1,664 | 1,50 | 2,7 |
| | | 2 | 1,944 | 2,50 | 0,9 |
| 11 | Метиленбис(трифенилфосфоний)дибромид | 1 | 1,195 | 2,50 | 0,8 |
| | | 2 | 1,817 | 0,95 | 1,7 |
| | | 3 | 1,932 | 1,19 | 2,7 |
| 12 | Метилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,862 | 2,60 | 2,7; 1,1 |
| 13 | *п*-Пропилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,822 | 1,36 | 2,3 |
| | | 2 | 1,962 | 0,72 | 1,4 |
| | | 3 | 2,075 | 0,14 | 2,2 |
| 14 | Тетрафенилфосфонийбромид | 1 | 1,680 | 2,80 | 2,1; 0,6 |
| | | 2 | 2,068 | 0,15 | 1,5 |
| 15 | *п*-Толилтрифенилфосфонийбромид | 1 | 1,692 | 2,50 | 2,0; 0,8 |
| | | 2 | 2,073 | 0,26 | 1,7 |
| 16 | Три-*п*-анизилфенилфосфонийбромид | 1 | 1,848 | 1,30 | 1,2 |
| | | 2 | 2,006 | 0,22 | 2,1 |
| 17 | Триметиленбис(трифенилфосфоний)-дибромид | 1 | 1,307 | 0,40 | 2,7 |
| | | 2 | 1,712 | 5,40 | 2,1 |
| | | 3 | 2,054 | 1,00 | 2,0 |
| 18 | Три-*п*-толилфенилфосфонийбромид | 1 | 1,727 | 2,60 | 2,1; 1,2 |
| | | 2 | 2,071 | 0,32 | 3,0 |
| 19 | Трифенилциклогексилфосфонийбромид | 1 | 1,659 | 2,94 | 1,6 |
| | | 2 | 2,982 | 0,28 | 1,2 |

[а] Условия: $10^{-3}$ моль/л деполяризатора, 0,1 моль/л $Bu_4NBr$; для подавления полярографического максимума применяли «Тритон X—100» (0,05 %); $-25 \pm 0,2$ °С; период капания 0,2 с. [б] Значения $n$ получены из наклона прямых в координатах $\lg [I/(I_д - I)]$, $E$; если зависимость описывается двумя отрезками прямых, приведены два значения $n$ *Прим. ред.* [в] Концентрация ниже $10^{-3}$ моль/л.

*Таблица 12.4. Влияние заместителей у атома фосфора некоторых фосфонийбромидов на потенциалы полуволны*

| Фосфонийбромид | $I_д/c$, мкА/ммоль | $-E_{1/2}$, В | $\Delta E_{1/2}$ |
|---|---|---|---|
| Тетрафенил | 2,80 | 1,680 | |
| Метилтрифенил | 2,60 | 1,862 | 0,182 |
| Диметилдифенил | 4,38 | 2,087 | 0,225 |
| Триметилфенил | 5,10 | 2,271 | 0,184 |
| Тетрафенил | 2,80 | 1,680 | |
| Этилтрифенил | 1,79 | 1,836 | 0,156 |
| Диэтилдифенил | 2,58 | 2,031 | 0,195 |

*Таблица 12.5. Полярографические характеристики некоторых арсонийбромидов в водных растворах* [а]

| Арсонийбромид | Волна | $-E_{1/2}$, В | $I_д$, мкА | $n$ [б] |
|---|---|---|---|---|
| Аллилтрифенил | 1 | 1,20 | — | — |
| Бензилтрифенил | 1 | 1,213 | 2,83 | 0,5 |
| | 2 | 2,057 | 0,51 | 2,1 |
| | 3 | 2,356 | 0,83 | 0,7 |
| | 4 | 2,470 | 0,24 | 2,1 |
| *п*-Бифенилилтрифенил | 1 | 1,224 | 0,84 | 1,1 |
| | 2 | 1,416 | 0,62 | 0,5 |
| | 3 | 2,048 | 0,42 | 0,9 |
| | 4 | 2,330 | 1,74 | 1,2 |
| *п*-Куменилтрифенил | 1 | 1,364 | 2,20 | 0,8; 0,2 |
| | 2 | 2,038 | 0,34 | 2,2 |
| Метилтрифенил | 1 | 1,498 | 1,04 | 0,7 |
| | 2 | 1,775 | 0,35 | 0,8 |
| | 3 | 2,081 | 0,48 | 1,6 |
| | 4 | 2,378 | 0,30 | 1,0 |
| Пропен-1-илтрифенил | 1 | 1,59 | — | — |
| Тетрафенил | 1 | 1,377 | 2,02 | 1,0; 0,3 |
| | 2 | 2,060 | 0,40 | 0,8 |
| *о*-Толилтрифенил | 1 | 1,389 | 1,70 | 0,9; 0,3 |
| | 2 | 2,062 | 0,19 | 1,7 |
| *м*-Толилтрифенил | 1 | 1,384 | 1,64 | 0,8; 0,3 |
| | 2 | 2,070 | 1,04 | 0,9 |
| *п*-Толилтрифенил | 1 | 1,382 | 1,82 | 0,9; 0,3 |
| | 2 | 2,041 | 0,54 | 1,8 |
| Трифенилэтил | 1 | 1,489 | 1,12 | 0,9 |
| | 2 | 2,054 | 1,08 | 1,3 |

[а] Условия те же, что в табл. 12.3 [б] См. примечание «б» в табл. 12.3

№№ 5, 6, 10, 11, 17) выявляет необычайно сильное взаимодействие двух катионных центров. Как видно из рис. 12.2, бис-(фосфониевые) соли с пятью или шестью метиленовыми группами между двумя атомами фосфора имеют наиболее отрицательные потенциалы восстановления. Возможно, восстановление



Рис. 12.2. Зависимость потенциалов полуволны бис(фосфониевых) солей $Ph_3P(CH_2)_nPPh_3Br_2$ от числа метиленовых групп $n$ в их молекулах

затруднено из-за неблагоприятной ориентации молекул на поверхности ртути.

### 12.4. Соли арсония

Определены потенциалы восстановления ряда арсониевых солей (табл. 12.5) в стандартных условиях (тех же, что и в табл. 12.3). Соли арсония разлагаются при потенциалах, приблизительно на 0,3 В положительнее, чем соответствующие фосфониевые соли. Из этого следует, что энергии связи лигаида с центральным атомом у солей фосфора и мышьяка сильно отличаются друг от друга.

### 12.5. Соли сульфония

Третичные сульфониевые соли могли бы быть такими же хорошими электролитами фона, как четвертичные фосфониевые и арсониевые соли, если бы они не разлагались легко на катоде до тиоэфиров и других продуктов (см. гл. 22).

Были исследованы [40] сульфониевые соли (1)—(6), обладающие цитостатическими свойствами (табл. 12.6). Предполагают [40], что восстановление протекает в две одноэлектронные стадии.

$R\overset{+}{S}Et_2$ (1) $\quad R\overset{+}{S}(Et)CH_2CH_2OH$ (2) $\quad R\overset{+}{S}(CH_2CH_2OH)_2$ (3) $\quad R\overset{+}{S}(Et)CH_2CH_2Cl$ (4)

$R\overset{+}{S}(Et)CH_2CH_2SCH_2Ph$ (5) $\quad R\overset{+}{S}(CH_2CH_2Cl)_2$ (6)

*Таблица 12.6. Потенциалы полуволны* [а] *сульфониевых солей* (1)—(6) *[40]*

| R | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Алкен-2-ил | 1,06 | 0,94 | 0,88 | 0,80 | — | —[б] |
| *п*-Алкилбензил | 1,03 | 0,92 | 0,85 | 0,81 | — | —[б] |
| Аллил | 1,44 | 1,27 | — | — | — | —[б] |
| Бензил | 1,30 | 1,21 | 1,12 | 0,87 | 0,79 | —[б] |
| Бензилтиоэтил | 1,66 | — | — | — | 1,37 | —[б] |
| Бромэтил | 1,10 | — | 0,92 | 1,01 | — | 0,92 |
| Винил | 1,68 | — | 1,52 | — | — | — |
| Гидроксиэтил | > 2 | > 2 | > 1,8 | — | — | — |
| (2-Метилпиримидинил-5)метил | 0,94 | 0,82 | 0,71 | —[б] | —[б] | —[б] |
| Хлорэтил | 1,6 | — | — | 1,46 | — | 1,32 |
| Этил | > 2 | — | — | — | — | — |

[а] Знак «—» опущен; указана только первая из двух волн [б] Соединение неустойчиво

### солей фосфония и сульфония

При восстановлении в полярографических условиях трифенилциаиометилфосфониевых солей наблюдали три волны (—1,48, —2,25 и —2,56 В) [37]. Вторая волна соответствует трифенилциаиометилеифосфорану, образующемуся согласно уравнениям (12.1) и (12.2).

$$Ph_3\overset{+}{P}—CH_2CN \xrightarrow{+2e} Ph_3P + \bar{C}H_2CN \qquad (12.1)$$

$$Ph_3\overset{+}{P}\ CH_2CN + \bar{C}H_2CN \longrightarrow Ph_3P{=}CHCN + CH_3CN \qquad (12.2)$$

Описано [41] образование илидов при электролизе фосфониевых солей $Ph_3\overset{+}{P}RR$ (R — Me, Et, $CH_2Ph$, $CH_2Ac$) в растворителях, содержащих карбонильные группы (например, в бензальдегиде, масляном альдегиде, циклогексаноне). Илиды сразу же реагируют с карбонильным соединением, присутствующим в избытке, образуя соответствующий олефин.

Сульфониевые соли также образуют соответствующие илиды при электролизе в диметилсульфоксиде на угольных электродах [42]; илиды могут затем реагировать с подходящими акцепторами, например бензальдегидом, бензофеноном и циклогексаноном (см., например, уравнения 12.3, 12.4).

$$Ph\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ Ph \xrightarrow{+e} Ph—\underset{\underset{O^-}{|}}{\dot{C}}—Ph \xrightarrow{+Me_3\overset{+}{S}} Ph—\underset{\underset{OH}{|}}{\dot{C}}—Ph + Me_2\overset{+}{S}\text{-}\bar{C}H_2 \qquad (12.3)$$

$$Me_2\overset{+}{S}\ \bar{C}H_2 + Ph—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—Ph \longrightarrow Me_2S + Ph_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\diagdown\\ O\end{matrix} \qquad (12.4)$$

Более глубоко исследован [43] механизм образования илида на примере фосфониевой соли. В результате электролиза смеси азобензола, соли фосфония и карбонильного соединения в безводном ДМФА при постоянном потенциале, при котором возможно лишь восстановление азобензола, получен олефин (уравнения 12.5, 12.6).

$$PhN{=}NPh \xrightarrow{+2e} (PhN\ \ NPh)^{2-} \xrightarrow{+Ph_3\overset{+}{P}CH_2R}$$

$$\longrightarrow PhNH—NHPh + 2Ph_3P{=}CHR \qquad (12.5)$$

$$Ph_3P{=}CHR + R'COR'' \longrightarrow RCH{=}CR'R'' + Ph_3P{=}O \qquad (12.6)$$

### 12.7. Асимметрическая индукция при использовании оптически активных электролитов фона

В настоящее время этот вопрос мало изучен. Было исследовано восстановление кетонов в присутствии оптически активных четвертичных аммониевых солей. Полученные результаты обсуждаются в гл. 29.




1 J Volke Chem Listy, *62*, 497 (1968)
2 J. Volke and A. M. Kardos, Coll. Czech Chem. Commun., *33*, 2560 (1968).
3 M. M Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 215 (1964)
4 M M Baizer and J. P. Petrovich, ibid., *114*, 1023 (1967).
5 L. G Feokhistov, A P. Tomilov, and I. G. Sevast'yanova, Sov. Electrochem., *1*, 1165 (1965).
6 I. E. Gillet, Bull. Soc. Chim. Fr, 2919 (1968)
7 I. E Gillet, Chem. Ing -Tech., *40*, 573 (1968)
8 А П Томилов, Е. В Крюкова, В. А. Климов, И Н. Браго //Электрохимия 1967. Т. 3. С. 1501
9 В. А. Смирнов, Л И Антропов, М. Г. Смирнова, Л. А. Демчук //Ж. физ хим 1968. Т. 42 С. 1713.
10 M. Nicolas and R. Pallaud, C. R. Acad. Sci, Ser. C, *267*, 1834 (1968)
11. J P Petrovich and M. M Baizer, J. Electrochem. Soc., *118*, 447 (1971).
12. F Beck, Ber. Bunsenges, Phys. Chem, *72*, 379 (1968).
13 W Wiesner and K Schwabe, J. Electroanal. Chem, *15*, 73 (1967)
14. B C. Southworth, R Osteryoung, D. K. Fleischer, and F. C Nachod, Anal. Chem., *33*, 208 (1961)
15. V Gutmann, G. Schöber, and K. Utvary, Monatsh. Chem, *88*, 887 (1957).
16 P van Rysselberghe and J. M. McGee, J Am. Chem. Soc., *67*, 1039 (1945).
17 O Spohn, Thesis, University of Mainz, 1967.
18 T. J. Seebeck, Ann. Chim, *66*, 191 (1808).
19. H. N. McCoy and W. C. Moore, J. Am. Chem. Soc., *33*, 273 (1911).
20. G. Brauer and G Düsing, Z Anorg. Allg. Chem, *328*, 154 (1964).
21. See also L Horner and A Mentrup, Liebigs Ann Chem., *646*, 49 (1961).
22 C. Bratu and A. T. Balaban, Rev. Roum. Chem., *13*, 625 (1968).
23 J D. Littlehailes and B. J Woodhall, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 665 (1967); Discuss. Faraday Soc., *45*, 187 (1968).
24 J Myatt and P. F. Todd, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 1033 (1967).
25 O Spohn, Thesis, University of Mainz, 1965
26 L Horner and H. Neumann, Chem., Ber, *98*, 1715 (1965).
27. L. Horner and H. Neumann, ibid, *98*, 3462 (1965).
28. R. T. Cottrell and R. A Morris, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 409 (1968).
29 L. Horner and J. Haufe, J. Electroanal. Chem, *20*, 245 (1969).
30 L. Horner, R. Röttger, and H. Fuchs, Chem Ber., *96*, 3141 (1963).
31 E L. Colichman, Anal. Chem, *26*, 1204 (1954)
32. M Shinagawa, H. Matsuo, and H. Nezu, Jpn Anal., *5*, 20 (1956)
33 H. Matsuo, J. Sci Hiroshima Univ., Ser. A, *22*, 281 (1958)
34 S. Wawzonek and J H. Wagenknecht, *Polarography 1964* (G. J. Hills, ed.), Macmillan, New York, 1966
35 H Matschiner and K. Issleib, Z. Anorg Allg. Chem, *354*, 60 (1967).
36 H. Matsuo, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser A, *22*, 51 (1958)
37. J. H Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 3885 (1966).
38 J Grimshaw and J S. Ramsey, J Chem. Soc. B, 63 (1968).
39 J M Saveant and M Veillard Rayer, Bull. Soc Chim. Fr, 2415 (1967).
40 A. Lüttringhaus and H Machatzke, Liebigs Ann. Chem., *671*, 165 (1964).
41 T Shono and M. Mitani, J. Am Chem. Soc, *90*, 2728 (1968)
42 T Shono and M. Mitani, Tetrahedron Lett, 687 (1969)
43 P E Iversen and H. Lund, ibid, 3523 (1969)

# III. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫХ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ГРУППАМ

## ГЛАВА 13. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Л. Эберсон, Дж. Атли*

В данной главе обобщены сведения об электрохимическом поведении углеводородов, причем особое внимание уделено электродным процессам, включающим селективное окисление углеводородов с образованием одного или нескольких определенных органических продуктов. Технически важная проблема каталитического окисления углеводородов до диоксида углерода и воды на электродах-катализаторах в топливных элементах здесь не будет рассматриваться (см. обзор [1]).

В течение многих лет изучение поведения углеводородов на анодах ограничивалось исследованием препаративного окисления ароматических и алкилароматических углеводородов в содержащих воду электролитах при протекании постоянного тока [2—4]. Обычно в таких условиях получаются смеси сложного состава.

Использование неводных растворителей привело к существенным успехам в изучении анодного поведения углеводородов. Работы Лунда [5] по вольтамперометрии ароматических углеводородов в системе ацетонитрил — перхлорат натрия на вращающемся платиновом электроде проложили путь многочисленным электрохимическим исследованиям в неводных растворителях. Препаративный электролиз в тех же условиях при постоянном потенциале электрода хотя и не всегда помогает выяснить природу первоначальной электрохимической стадии, тем не менее принес большую пользу при выяснении природы химических реакций, следующих за переносом электрона; ряд таких работ описан в гл. 23.

Получение информации о первичной стадии — стадии переноса электрона, например о стандартных потенциалах образования катион-радикалов, до последнего времени было в значительной мере затруднено из-за протекания быстрых реакций промежуточных частиц. Обратимое образование катион-радикалов обычно не удается наблюдать из-за их реакций с примесями в растворителе и (или) быстрого отщепления протона; возникающая вследствие этого необратимость сопровождается в циклической вольтамперометрии смещением потенциала пика от потенциала обратимого окисления. В преодолении этих трудностей ныне достигнут значительный прогресс. Использование кислой



среды значительно замедляет отщепление протона [6, 7], тщательная осушка растворителей предотвращает быстрое гидроксилирование катионных частиц [8, 9], а использование ненуклеофильных растворителей, легко подвергающихся очистке, таких как бензол и хлорбензол [10] или жидкий диоксид серы [11], также способствует обратимому образованию различных катион-радикалов и дикатионов.

Применение к органическим системам переменнотоковой вольтамперометрии на второй гармонике представляется весьма перспективным [12]. Этот метод дает возможность измерить обратимые потенциалы даже в том случае, когда электрохимически генерированные промежуточные частицы реагируют с умеренной скоростью, и, следовательно, его можно использовать вместе с циклической вольтамперометрией для измерения сдвигов потенциалов пиков, обусловленных последующими реакциями; это позволяет изучать кинетику таких процессов. В ряде случаев была показана возможность использования спектроскопии зеркального отражения для идентификации электрохимически генерированных катионных частиц и для прослеживания их превращений [13—16].

Свойства катион-радикалов в растворе подробно описаны в обзоре [17].

### 13.1. Механизмы реакций

#### 13.1.1. Прямое окисление

Если следовать постулату о последовательном переносе электронов [18], то первичный электродный процесс при прямом окислении углеводорода представляет собой образование катион-радикала (уравнение 13.1). Однако вследствие высокой химической активности катион-радикалов обычно протекает быстрая реакция с нуклеофилами и (или) основаниями, присутствующими в электролите, которая приводит к образованию либо продукта присоединения катион-радикала к нуклеофилу (уравнение 13.2), либо продукта элиминирования протона от катион-радикала путем переноса его к основанию (уравнение 13.3). Образующиеся продукты являются нейтральными радикалами. В некоторых случаях потенциал окисления образовавшегося радикала менее положителен, чем потенциал окисления исходного субстрата. При этом возможен перенос на анод второго электрона (уравнения 13.4, 13.5)

$$RH \xrightarrow{-e} (RH)^{+\cdot} \qquad (13.1)$$

$$(RH)^{+\cdot} \xrightarrow{Nu^-} \underset{(1)}{\dot{R}HNu} \qquad (13.2)$$

$$(RH)^{+\cdot} \xrightarrow{B} \underset{(2)}{R\cdot} + BH^+ \qquad (13.3)$$

$$\dot{R}HNu \xrightarrow{-e} \overset{+}{R}HNu \qquad (13.4)$$

$$R\cdot \xrightarrow{-e} R^+ \qquad (13.5)$$

Образовавшиеся катионы превращаются в нейтральные продукты на второй химической стадии реакции с нуклеофилом и (или) с основанием в электролите. Упомянутые выше процессы относятся к достоверно установленному механизму *ECE*. Для обозначения природы химической стадии удобно использовать индексы N и B (взаимодействие с нуклеофилом или основанием, соответственно). Например, последовательность реакций (13.1), (13.3) и (13.5) записывают как механизм $EC_BE$.

Таким образом, во многих случаях вольтамперометрические исследования окисления углеводородов могут дать информацию только об общем числе электронов, перенесенных в ходе процесса *ECE* ($2e$), а не о числе электронов, перенесенных на первой электрохимической стадии (1 или $2e$). Препаративные опыты, которые часто проводятся в присутствии нуклеофила или основания, с этой точки зрения дают мало информации.

Альтернативными механизмами, которые трудно отличить от механизма *ECE* с помощью большинства вольтамперометрических методов, являются диспропорционирование (уравнение 13.6) и механизм *EEC*. Диспропорционирование (механизм *ECC*), в котором ключевым интермедиатом является дикатион, не является типичным путем реакции анодного окисления (см. ниже). Образование дикатиона с последующей реакцией с нуклеофилом (механизм *EEC*) является возможным путем реакции для высокоактивированных систем, например тетраарилалкенов [19, 20].

$$2(RH)^{+\bullet} \rightleftarrows RH + (RH)^{2+} \qquad (13.6)$$

#### 13.1.2. Непрямое окисление

Механизмы непрямого окисления были предложены в тех случаях, когда вольтамперометрические исследования не дают однозначной информации о природе электрохимически активных частиц. Обычно предполагают, что происходит окисление аниона электролита фона с образованием неорганического радикала, который затем атакует слабую C—H-связь органического субстрата (уравнение 13.7), например связь C—H в бензильной группе в алкилароматических углеводородах. Иногда механизм этого типа трудно отличить от механизма прямого окисления

$$X^- \xrightarrow{-e} X\bullet \xrightarrow{+RH} R\bullet + H{-}X \qquad (13.7)$$

### 13.2. Ароматические и алкилароматические углеводороды

Анодную вольтамперометрию углеводородов сначала проводили на вращающемся платиновом микроэлектроде в электролите, содержащем ацетонитрил и перхлорат [5, 21—23]. Этот электролит относительно химически инертен, в нем можно достигнуть высоких анодных потенциалов, позволяющих определять потенциалы полуволи вплоть до $\approx 2{,}1$ В [отн. $Ag/Ag^+$ (0,1 моль/л)]. Обычно на вольтамперограммах ароматических углеводородов в этих условиях имеются хорошо выраженные волны, в ряде случаев появляются искаженные волны. Иногда на вольтамперограммах появлялись две анодные волны, отстоящие друг от друга на 0,2—0,7 В.

Кроме вольтамперометрии использовали главным образом циклическую вольтамперометрию и переменнотоковую вольтамперометрию на второй гармонике, иногда вольтамперометрию на вращающемся дисковом аноде [14, 15].

В методе циклической вольтамперометрии результаты обычно представляют в виде потенциалов пика ($E_п$) или потенциалов половины высоты пика (потенциалы полупика; $E_{п/2}$). Последняя величина часто лучше воспроизводима в тех случаях, когда пики сглажены или не очень хорошо выражены. Для многих ароматических углеводородов наблюдается необратимое окисление. Методы, упомянутые в начале данной главы, позволяют в некоторых случаях получить потенциалы обратимого окисления

*Таблица 13.1. Потенциалы окисления (отн. нас. КЭ) некоторых ароматических углеводородов*

| Углеводород | $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$; отн. $Ag/Ag^+$), В | $E_п$ [$E_п$ ($E_{п/2}$); отн. $Ag/Ag^+$], В |
|---|---|---|
| Бензол | — | 2,81 [а, *] |
| Толуол | (1,98 [б]; 1,98 [в]) | — |
| *п*-Ксилол | (1,56 [б]) | — |
| Мезитилен | 1,90 [а] (1,55 [б]) | [1,72 [г] (1,67 [г, *])] |
| Дурол | 1,62 [а] (1,29 [б]) | [1,43 [г] (1,37 [г, *])] |
| Пентаметилбензол | 1,62 [а] (1,28 [б]) | — |
| Гексаметилбензол | 1,52 [а] (1,16 [б]) | [1,26 [г] (1,19 [а, *])] |
| Нафталин | 1,72 [а] (1,34 [б]; 1,31 [в]) | 1,87 [а] |
| Антрацен | 1,20 [г] (0,84 [д]) | 1,31 [е, **]; 1,17 [ж, **] 1,40 [з, **]; 1,33 [и, *] [1,13 [к, **]] |
| 9,10-Дифенилантрацен | (0,86 [д]) | 1,20 [е, **]; 1,14 [ж, **] 1,27 [н, **] [0,20 [л, **]] |
| Бифенил | 1,91 [г] (1,48 [б]) | — |
| Флуорен | 1,65 [а] (1,32 [м]; 1,25 [б]) | — |
| Перилен | 1,0 [а] | 1,09 [а, **] |

[а] HOAc + NaOAc [26]. [б] MeCN + $NaClO_4$ [5]. [в] MeCN + $NaClO_4$ [22]. [г] MeCN + $Bu_4NBF_4$ [14]. [д] MeCN + $NaClO_4$ [27]. [е] $CH_2Cl_2$ + HOAc + $(CF_3CO)_2O$ + $NaClO_4$ [28]. [ж] MeCN + $(CF_3CO)_2O$ + $NaClO_4$ [28]. [з] MeCN + $Bu_4NBF_4$ + $Al_2O_3$ [26]. [и] $CH_2Cl_2$ + $Bu_4NBF_4$; $CH_2Cl_2$ + $CF_3COOH$ + $(CF_3CO)_2O$ + $Bu_4NBF_4$ [6]. [к] PhCl + $Bu_4NBF_4$ [10]. [л] $SO_2$ + $Bu_4NClO_4$; отн. $Ag_2SO_4/SO_2$ [11]. [м] MeCN + $(CF_3CO)_2O$ + $Bu_4NBF_4$ [29].

* Необратимый процесс. ** Обратимый процесс.

($E_{обр}$). Применение вольтамперометрических методов для исследования анодного окисления ряда ароматических углеводородов и некоторые данные, полученные на основе этих методов, приведены в табл. 13.1. Более подробная сводка таких данных приведена в работе [24].

Уже давно было установлено, что существует превосходная корреляция между потенциалом полуволны или пика и параметрами молекулярных орбиталей Хюккеля [22, 23, 30, 31], потенциалами ионизации [22, 23, 32, 33], энергиями переноса заряда [22] и положениями «*p*»-полос в УФ-спектрах поглощения углеводородов [5, 22]. Основы и ограничения подобных корреляций критически рассмотрены в работах [12, 25, 34]. Для альтернантных ароматических углеводородов наклоны линейных зависимостей между потенциалами обратимого окисления и восстановления и потенциалами ионизации и сродства к электрону использовали для подтверждения предположения, что энергии сольватации ион-радикалов углеводородов в ацетонитриле постоянны для всего ряда [25]; было сделано заключение, что энергии сольватации таких веществ равны и составляют $\approx 2$ эВ.

Результаты, полученные в ранних вольтамперометрических работах, интерпретировали с точки зрения двухэлектронного окисления и образования дикатионов. Окисление антрацена при постоянном потенциале в присутствии пиридина приводит к замещению в положениях 9, 10, что, как считают, подтверждает промежуточное образование дикатиона [5]; однако в некоторых случаях были выделены продукты, образование которых лучше всего объяснялось с точки зрения одноэлектронного переноса [26]. С тех пор считается установленным, что в общем случае окисление протекает по механизму *ECE*, а механизмы *EEC* и диспропорционирование петичны (см. ниже). При концентрациях, используемых в вольтамперометрии, количества основных и (или) нуклеофильных загрязнений могут быть достаточными для осуществления быстрых химических реакций, протекающих между последовательными реакциями одноэлектронного переноса. Следовательно, если нельзя наблюдать пики обратимого окисления, кулонометрию при потенциале отдельной волны или пика нельзя использовать для установления механизма.

Часто при изучении первичной электрохимической стадии используют модельные вещества, катион-радикалы (и в некоторых случаях дикатионы) которых относительно стабильны. Для этих целей широко применяют замещенные антрацены, в особенности 9,10-дифенилантрацен [6, 11, 28, 35—38]. Если при очистке ацетонитрила, применяемого в циклической вольтамперометрии, не принимались специальные меры для полного удаления воды, то вольтамперограмма 9,10-дифенилантрацена имеет пик одноэлектронного обратимого анодного окисления ($E_п = 1{,}22$ В отн. нас. КЭ), за которым следует второй одноэлектронный необратимый пик ($\approx 1{,}6$ В). Применение кислых [6, 28], сухих [28] или



пенуклеофильных сред [11] позволяет наблюдать последовательные и полностью обратимые одноэлектронные пики. При окислении 9,10-дифенилантрацена при 1,5 В (нас КЭ) образуется раствор синего цвета, что позволяет получить хорошо разрешенный спектр ЭПР катион-радикала, идентичный спектру углеводорода в концентрированной серной кислоте.

Аналогично ведет себя 9,10-ди(нафтил-1)антрацен, структура которого близка к структуре дифенилантрацена, однако в данном случае катион-радикал менее устойчив, возможно, из-за более высокой степени делокализации неспаренного электрона в кольцах нафталина, чем в бензольных кольцах [39]. В растворах перилена и 9,10-диметилантрацена после электролиза также можно наблюдать спектры ЭПР соответствующих катион-радикалов [36]. Однако следует подчеркнуть, что при отсутствии электрохимических данных о числе электронов, перенесенных в каком-либо процессе, само наблюдение спектра ЭПР в электролите во время электролиза или после него не является бесспорным доказательством одноэлектронного переноса. Катион-раднкал мог бы образоваться из дикатиона по реакции диспропорционирования (см. уравнение 13.6), особенно если две стадии переноса электрона расположены при близких потенциалах.

Роль реакции диспропорционирования требует дальнейшего подробного объяснения. Одно время считали вероятным, что многие реакции анодного замещения, в том числе и присоединение пиридина к 9,10-дифенилантрацену, включают взаимодействие нуклеофилов с дикатионами, которые, хотя их стационарная концентрация низка, находятся в равновесии с первоначально образовавшимися катион-радикалами (см. уравнение 13.6) [40]. Эта точка зрения была подвергнута сомнению [41], но реальный прогресс в решении этой проблемы не может быть достигнут до тех пор, пока не будут получены термодинамически значимые электрохимические данные, т. е. пока не удастся измерить потенциалы пиков для обратимого образования катион-радикалов и дикатионов; разность потенциалов пиков можно использовать для расчета констант равновесия реакции диспропорционирования ($K_{диспр}$) для данного субстрата.

Когда подобные данные появились, то оказалось, что определение $K_{диспр}$ по потенциалам, пиков для необратимого окисления в значительной степени было ошибочным. Например, на основании данных, полученных из циклической вольтамперометрии 9,10-дифенилантрацена в относительно загрязненном ацетонитриле, рассчитана $K_{диспр}$, приблизительно равная $4 \cdot 10^{6}$ [40]. Данные, рассчитанные для обратимой системы, приводят к $K_{диспр} = 10^{-8}$. Измерения, проведенные с субстратами, которые дают более стабильные катион-радикалы, показывают, что $K_{диспр}$ очень сильно зависит от природы растворителя; так, наблюдается тенденция к уменьшению этой константы в нуклеофильных и кислых средах по сравнению, скажем, с растворителями, имеющими нитрильную группу [8]. В настоящее время ясно,

что, хотя потенциалы последовательных стадий переноса электронов близки, концентрация дикатионов, образовавшихся в результате диспропорционирования, пренебрежимо мала, и, принимая во внимание диффузионный предел скорости взаимодействия с нуклеофилом, образование дикатионов не может объяснить наблюдающиеся скорости анодного замещения.

Возможно, более важным вариантом механизма диспропорционирования является гомогенный перенос электрона между катион-радикалом и легкоокисляемым нуклеофилом или интермедиатом, например углеводородом или радикалом (уравнения 13.8—13.8б). Использование электрохимических данных для оценки соответствующих констант равновесия показывает, что это возможно для реакции между анизолом и катион-радикалом 9,10-дифенилантрацена [28]

$$[ArH]^{+\cdot} + Ar'H \rightleftarrows ArH + [Ar'H]^{+\cdot} \qquad (13.8)$$

$$[ArH]^{+\cdot} + X^- \rightleftarrows ArH + X\cdot \qquad (13.8а)$$

$$[ArH]^{+\cdot} + X\cdot \rightleftarrows ArH + X^+ \qquad (13.8б)$$

Другой подход к изучению первичной электрохимической стадии основан на использовании метода быстрого наложения потенциала в случае умеренно реакционноспособных катион-радикалов [41]. Так, в случае 1,2-бензантрацена на циклической вольтамперограмме при низкой скорости развертки полностью отсутствует катодный ток, характерный для обратимого процесса, однако при высоких скоростях развертки циклическая вольтамперограмма свидетельствует о протекании квазиобратимого одноэлектронного процесса. Таким образом, при высоких скоростях развертки катион-радикалы не успевают прореагировать химически до обратного восстановления в углеводород. Хризен, пирен и антрацен ведут себя аналогично. Бензо[*a*]пирен, обладающий канцерогенными свойствами, был тщательно изучен несколькими электроаналитическими методами; его катион-радикал по устойчивости занимает промежуточное положение между катион-радикалами 9,10-дифенилантрацена и упомянутых выше углеводородов. Вероятно, что переменнотоковая вольтамперометрия на второй гармонике станет наилучшим методом для подобных исследований [12].

Третий подход заключается в применении растворителей, менее нуклеофильных, чем ацетонитрил (нуклеофильность которого сопоставима с нуклеофильностью уксусной кислоты). В таком случае лимитирующим фактором будет нуклеофильность самого субстрата. Так, в электролитах, состоящих из нитробензола и перхлората тетрапропиламмония [42] и(или) дихлорметана и перхлората тетрабутиламмония [43], 9,10-дифенилантрацен, 9,10-диметилантрацен, 1,3,6,8-тетрафенилпирен, рубрен и тетрацен подвергаются одноэлектронному окислению до стабильных катион-радикалов Было показано, что в нитробензоле



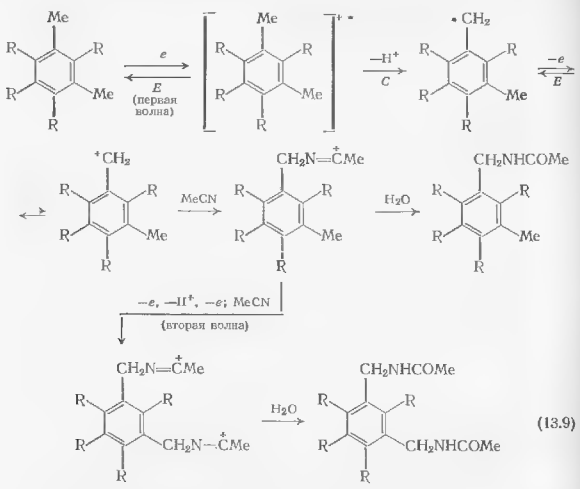
катион-радикалы антрацена, 9-метилантрацена и 9,10-диметилантрацена столько нестабильны, что весь наблюдаемый процесс протекает с участием двух и более электронов [42]. Привлекательно использование дихлорметана вместе с трифторуксусной кислотой и ее ангидридом [6, 28], жидкого диоксида серы [11, 44] и хлорбензола [10].

Стабильность катионных интермедиатов, а следовательно, возможность их обнаружения вольтамперометрическими методами часто возрастает при низких температурах [45—47].

Вольтамперометрическое поведение алкилбензолов, в частности гексаметилбензола, дурола и мезитилена, тщательно изучалось как пример реакций, в которых за окислением следует отщепление протона. На циклических вольтамперограммах подобных соединений в ацетонитриле обычно имеются два необратимых пика окисления, каждый из которых соответствует двухэлектронному переносу. Для гексаметилбензола сообщалось, что при высоких скоростях наложения потенциала оба процесса становятся обратимыми [48]. Однако в более поздних исследованиях это не отмечается [14, 15]. В трифторуксусной кислоте или ее смеси с дихлорметаном промежуточный пентаметилбензильный катион захватывается растворителем, и образовавшаяся частица окисляется дальше до катион-радикала $[CF_3CO_2CH_2Ar]^{+\cdot}$, устойчивого при временах медленной развертки в циклической вольтамперометрии [49]. Проблема заключается в том, какой механизм — *EEC* или *ECE* — имеет место в действительности, здесь «С» может соответствовать потере протона. В препаративных электролизах алкилароматических соединений во влажном ацетонитриле при потенциалах первой волны окисления соответствующие *N*-бензилацетамиды образуются с умеренными или высокими выходами. В некоторых случаях были выделены соответствующие бибензилы [50, 51]. Сами бензилацетамиды относительно легко окисляются.

Различить возможные механизмы реакции позволяет сочетание вольтамперометрии со спектроскопией зеркального отражения [14, 15, 52]. В основе этих экспериментов лежит контроль за поверхностью электрода с помощью спектроскопии в видимой области в условиях электролиза при постоянном потенциале. Можно также контролировать поглощение при предварительном определении значения $\lambda_{макс}$ в зависимости от потенциала. Таким образом характеристические спектры поглощения были связаны с частицами типа бензильных катионов и ионов *N*-бензилнитрилия, что в свою очередь привело к разработке методов измерения профилей их концентрации в зависимости от времени и потенциала. Во многих случаях такие спектры очень близки к спектрам частиц, полученных химическим путем. Этот подход был использован при окислении гексаметилбензола при потенциале второй волны; продукт окисления образуется в результате бисацетамидирования метильных групп в положениях 1 и 3. Данные, полученные сочетанием

вольтамперометрических и спектроскопических измерений, свидетельствуют в пользу механизма *ECE* (уравнение 13.9)

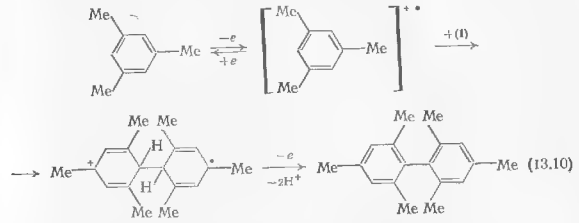



(13.9)

Гексаметилбензол служит хорошим модельным соединением для подобных исследований, поскольку для него невозможно замещение в ядре. Для других алкилароматических соединений возможно протекание и другой реакции — взаимодействия исходного вещества с катион-радикалом, дикатионом или бензильным катионом. Следует также ожидать, что скорости отщепления протона зависят от природы субстрата, в результате чего будет изменяться соотношение между различными путями реакции. Константы скорости отрыва протона от алкилароматических катион-радикалов приведены в работе [53]; для водных растворов они составляют от $10^2$ (гексаметилбензол) до $11{,}8 \cdot 10^5$ (толуол) л/(моль·с). В связи с этим нужно отметить, что следует ожидать более медленного депротонирования катион-радикала гексаэтилбензола по сравнению с гексаметилбензолом; действительно, циклическая вольтамперограмма гексаэтилбензола свидетельствует о его одноэлектронном окислении [51]. В случае дурола и мезитилена использовали сочетание спектроскопии зеркального отражения и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала для исследования возможных изменений

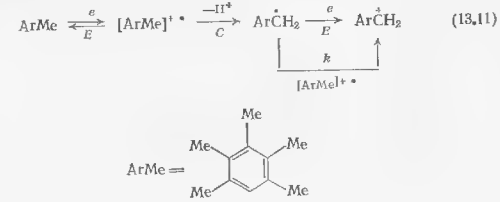


механизма. Был сделан вывод, что отщепление протона от катион-радикала мезитилена происходит медленнее, чем от катион-радикала дурола [14, 51]. Следовательно, для мезитилена (3) бимолекулярные реакции катион-радикала с субстратом (уравнение 13.10) более вероятны, чем для дурола, который после отщепления протона и дальнейшего окисления ацетамидируется.




(13.10)

Заслуживает также внимания еще один путь окисления пентаметилбензола в ацетонитриле (уравнение 13.11). В этом случае спектроэлектрохимический метод использовали для того, чтобы проследить за исчезновением соответствующего бензильного катиона после наложения импульса потенциала [54]. Ожидаемые кривые исчезновения бензильных катионов, образованных по механизму *ECE* или же в результате гомогенного переноса электронов, сильно отличаются друг от друга; в случае гомогенного переноса электрона константа скорости $k$ равна $10^{10}$ л/(моль·с).




(13.11)

### 13.3. Алканы, алкены и алкадиены

Максимальные анодные потенциалы, достигаемые в ацетонитриле в присутствии перхлората, обычно недостаточны для исследования неароматических углеводородов [22, 55, 56]. При

*Таблица 13.2. Потенциалы окисления (отн. Ag/Ag⁺) некоторых алканов и циклоалканов*

| Соединение | $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$; отн. Pd/H₂) В | Соединение | $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$; отн. Pt/H₂), В |
|---|---|---|---|
| *н*-Алканы | 3,4 [а]; 3,5 [б]; 2,7 [в] | 4-*трет*-Бутилциклогексан | 3,00 [б] |
| 2,2-Диметилбутан | 3,28 [а]; 3,90 [б] | Адамантан | 2,36 [д]; 1,75 [е]; 2,38 [ж] |
| 2-Метилпентан | 3,01 [а] (1,68 [г]) | | |
| Циклопентан | (2,01 [г]) | | |
| Циклогексан | (1,77 [г]) | 1-*трет*-Бутиладамантан | 2,33 [ж]; 1,40 [е] |

[а] $E_{1/2}$; в MeCN + $Et_4NBF_4$ [57]. [б] $E_п$; в MeCN + $Et_4NBF_4$, −45 °C [59]. [в] $E_{1/2}$; в MeCN + $Bu_4NBF_4$ [60]. [г] $BFSO_3H + CH_3CO_2H$ [57]. [д] $E_{п/2}$; в MeCN + $LiClO_4$ [61]. [е] $E_{п/2}$ (отн. Ag); в $CF_3CO_2H + Bu_4NBF_4$ [58]. [ж] $E_{п/2}$; в MeCN + $Bu_4NBF_4$ [62].

*Таблица 13.3. Потенциалы окисления некоторых алкенов и алкадиенов*

| Соединение | $E_{1/2}$ (отн. $Ag/Ag^+$)[а] ($E_{1/2}$; отн. нас. КЭ)[б], В | $E_п$ (отн. Ag/AgCl)[в], В |
|---|---|---|
| Этилен | 2,90 | — |
| Алкены-1 | 2,7—2,8 | — |
| Алкены-2 | 2,2—2,3 | — |
| Стирол | — | 1,68 |
| *цис* Стильбен | — | 1,57 |
| *транс*-Стильбен | — | 1,40 |
| Циклогексен | 2,05; 1,95 [г] | — |
| Инден | — | 1,56 |
| Норборнен | (2,02) | — |
| Бутадиен-1,3 | 2,09 | 2,0 |
| Циклогексадиен | ≈ 1,3 (1,74) | — |
| Норборнадиен | (1,54) | 1,62 |

[а] в MeCN + $Et_4NBF_4$. [б] в MeCN + $LiClO_4$ [63]. [в] в MeOH + $NaClO_4$ [64]. [г] в MeCN + $NaClO_4$ [22].

*Таблица 13.4. Потенциалы окисления напряженных углеводородов* (5)—(11)

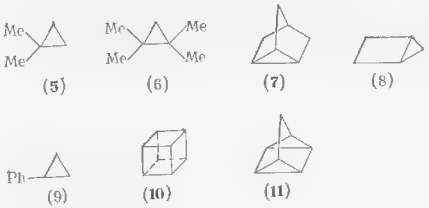
| Соединение | $E_{1/2}$, В (отн. нас. КЭ) | Соединение | $E_{1/2}$, В (отн. нас. КЭ) |
|---|---|---|---|
| (5) | > 2,5 [а] | (9) | 1,87 [б] |
| (6) | 2,05 [а] | (10) | 1,73 [в] |
| (7) | 2,12 [в] | (11) | 0,91 [в] |
| (8) | 1,91 | | |

[а] в MeCN + $Et_4NBF_4$ [65]. [б] в MeCN + $LiClO_4$ [66]. [в] в MeCN + $LiClO_4$ [56]



использовании в качестве фонового электролита фосфата тетраэтиламмония в ацетонитриле [57] эти потенциалы могут быть значительно повышены, причем настолько, что с помощью вольтамперометрии становится возможным исследование даже некоторых насыщенных углеводородов. Потенциалы окисления для ряда алифатических и алициклических углеводородов приведены в табл. 13.2—13.4.

Сравнивая значения диффузионных токов, можно сделать вывод, что в подавляющем большинстве изученных процессов окисления участвуют два электрона [55, 57, 58].




(5) (6) (7) (8) (9) (10) (11)

Как следует из табл. 13.1 и 13.2, достижение предельно высоких анодных потенциалов, помимо использования тетрафторборатов и гексафторфосфатов, возможно при понижении температуры [59] или при использовании таких растворителей, как трифторуксусная [60, 67, 68] и фторсульфоновая [57, 69—72] кислоты. Окисление углеводородов проводили также в нитрометане, нитроэтане, пропиленкарбонате, сульфолане и дихлорметане [73]. Наблюдавшиеся потенциалы в случае необратимого окисления постоянны, и их можно предсказать. Во многих случаях эти потенциалы хорошо коррелируют с потенциалами ионизации [56, 58, 74] и с константами σ+ [63, 64]; в последнее время потенциалы ионизации обычно измеряют методом фотоэлектронной спектроскопии. Общая тенденция изменения потенциалов окисления может быть выведена исходя из структур углеводородов на основе механизма, включающего перенос электрона с последующим быстрым разрывом связей углерод—водород или углерод—углерод. Для таких случаев на наблюдаемый потенциал влияет скорость последующей реакции. С этим связаны относительно низкие потенциалы окисления напряженных углеводородов, катион-радикалы которых, как можно ожидать, способны подвергаться фрагментации (см. табл. 13.4). Таким же образом можно объяснить низкий потенциал окисления циклогексадиена-1,4 (см. табл. 13.3); в этом случае быстрое отщепление протона катион-радикалом приводит к циклогексадиенильному радикалу.

Для алканов (см. табл. 13.2) остается некоторое сомнение относительно первой стадии всей реакции. В ацетонитриле конечными продуктами обычно являются *N*-алкилацетамиды. В нейтральных растворах при очень высоких положительных потенциалах трудно сделать выбор между прямым и непрямым переносом электрона (см. уравнения 13.1, 13.2 и 13.7). Изменение потенциалов при окислении в растворах ацетонитрила с тетрафторборатом лучше всего объясняется на основе представлений о прямом механизме (см. выше). Однако было найдено, что аналогичная смесь 4- и 5-ацетамидопроизводных была получена и при окислении метилгексаноата в ацетонитриле в присутствии хлорида, перхлората, тетрафторбората или диоксида хлора [75]. С помощью вольтамперометрии показано, что по крайней мере первые три электролита окисляются раньше субстрата. Это наводит на мысль о непрямом окислении, приводящем к обычным интермедиатам (уравнение 13.12).

$$X^- \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} X\cdot \xrightarrow[-HX]{+Me(CH_2)_4CO_2Me} Me\dot{C}H(CH_2)_3CO_2Me \ (+\ 4\text{-изомер}) \xrightarrow[+MeCN,\ H_2O]{-e}$$

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle NHCOMe}{MeCH}(CH_2)_3CO_2Me \quad (+\ 4\text{-изомер}) \qquad (13.12)$$

$$X^- = Cl^-,\ ClO_4^-,\ BF_4^-$$

$$RH + FSO_3H \rightleftarrows (RH_2)^+ + FSO_3^- \qquad (13.13)$$

$$(RH_2)^+ \underset{+e+2H^+}{\overset{-e-2H^+}{\rightleftarrows}} R\cdot \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftarrows}} R^+ \longrightarrow \text{Продукты} \qquad (13.14)$$

Предполагают, что в растворах с высокой кислотностью перенос электрона происходит от протонированного алкана [71, 72] (уравнения 13.13, 13.14). Были сняты циклические вольтамперограммы алканов во фторсульфоновой кислоте в отсутствие или в присутствии уксусной кислоты (в данных условиях является основанием) и(или) фторсульфоната калия. Наблюдалось двухэлектронное окисление, контролируемое диффузией, кривые ток — потенциал сдвигались при добавлении основания. Аналогичные результаты при окислении циклогексана в смесях трифторуксусная кислота — фторсульфоновая кислота, трифторуксусная кислота — метансульфокислота и дихлорметан — фторсульфоновая кислота также объясняли первоначальным протонированием алкана [67]. Однако экспериментальное обоснование этих выводов вызывает сомнение. Во-первых, добавка основания способствует окислению, а это делает маловероятным предположение об окислении протонированного алкана [69]. Во-вторых, при окислении циклопентена во фторсульфоновой кислоте не удается наблюдать никаких пиков; по данным спектроскопии ПМР, в подобных растворах циклопентен в значительной мере превращается во вторичный карбениевый ион



[70]. Предполагали, что этот катион должен окисляться при том же потенциале, что и протонированные алканы. Кроме того, вопрос был еще более запутан из-за использования различных электродов сравнения и вольтамперограмм при разных температурах; такие данные не поддаются однозначному объяснению.

Некоторые арилалкены окисляются обратимо или квазиобратимо [19, 20, 76]. Например, тетра-*п*-анизилэтилен может быть превращен в стабильный дикатион в ацетонитриле [19, 20] или дихлорметане [20]. Результаты циклической вольтамперометрии в ацетонитриле наводят на мысль о том, что наблюдается обратимый двухэлектронный перенос; данные кулонометрии при постоянном потенциале подтверждают этот вывод. Однако в дихлорметане удалось наблюдать [20] последовательные одноэлектронные процессы, а данные кулонометрии показали, что при 0,95 В (отн. нас. КЭ) расход электричества равен 0,9 $F$/моль, в то время как при 1,2 В он составляет 2,1 $F$/моль.

При окислении тетрафенилэтилена (ТФЭ) в трифторуксусной кислоте или смеси дихлорметан — трифторуксусная кислота [76] образуются катион-радикалы, которые достаточно стабильны в условиях циклической вольтамперометрии, однако распадаются по реакции второго порядка, скорость которой выражается уравнением: $v = k_{\text{набл}}[\text{ТФЭ}^{+\cdot}]^2/[\text{ТФЭ}]$. Продуктом реакции является 9,10-дифенилфенантрен; по-видимому, это четко выраженный случай реакции диспропорционирования с последующей внутримолекулярной циклизацией (см. ниже).

## 13.4. Роль химических реакций

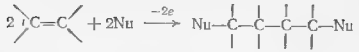
Главное заключение, сделанное на основании обсуждения в разд. 13.2, состоит в том, что для разнообразных модельных соединений первой стадией является одноэлектронный перенос с образованием катион-радикала, и постулируется, что оно справедливо для всех реакций окисления углеводородов. Возможны следующие пути превращения катион-радикала в стабильный продукт: механизм *ECE* (см. уравнения 13.1—13.3), *ECE* и *ECC* (см. уравнения 13.1 и 13.6; для дикатиона как кинетически активного вещества). В некоторых случаях возможно также протекание реакции по механизму непрямого окисления [см. уравнение 13.7; после чего следуют электрохимические и(или) химические стадии].

При окислении углеводородов могут протекать реакции замещения (уравнение 13.15), присоединения (уравнение 13.16) и сочетания [сочетание с элиминированием (уравнение 13.17); сочетание с расщеплением (уравнение 13.18)].

$$R{-}H + Nu^- \xrightarrow{-2e-H^+} R{-}Nu \qquad (13.15)$$

$$>C{=}C< + 2Nu^- \xrightarrow{2e} Nu{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Nu \qquad (13.16)$$

$$2R{-}H \xrightarrow{-2e} R{-}R + 2H^+ \qquad (13.17)$$



(13.18)

Нуклеофильными реагентами ($Nu^-$) могут быть $AcO^-$, $MeO^-$, $H_2O$ или MeCN. В случае алкилароматических углеводородов, содержащих хотя бы один атом водорода в α-положении, возможно замещение как в ядре, так и в боковой цепи, причем в последнем случае происходит замещение α-атома водорода алкильной группы. Детально такие реакции рассмотрены в гл. 21 и 23.

### 13.4.1. Возможные взаимодействия до переноса электрона

Прежде чем приступить к детальному обсуждению механизмов, полезно отметить два момента, которые могут ввести в заблуждение начинающего исследователя, знакомящегося с многочисленными публикациями в этой области.

Иногда такие особенности циклических вольтамперограмм, как сдвиги потенциала или появление предпиков при добавлении тех или иных реагентов, трактовали как доказательства «нуклеофильного содействия электронному переносу» (уравнение 13.19), в результате которого происходит уменьшение потенциала окисления по сравнению с потенциалом окисления самого углеводорода.

$$ArH + Nu^- \underset{+2e}{\overset{-2e}{\rightleftharpoons}} [ArHNu]^+ \longrightarrow ArNu + H^+ \qquad (13.19)$$

При окислении углеводородов казалось возможным предположение, что прочная адсорбция на аноде должна влиять на ориентацию молекул до переноса электрона и, в сочетании с адсорбцией интермедиатов и продуктов, должна изменять распределение продуктов реакции по сравнению с соответствующим гомогенным процессом.

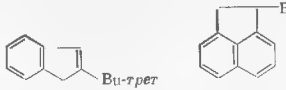
Результаты наиболее тщательно проведенных исследований изложены ниже.

**Нуклеофильное содействие переносу электрона.** В первой работе по измерению потенциалов полуволн окисления [5] было обнаружено, что добавление пиридина вызывает значительный сдвиг к более отрицательным потенциалам. На снятых позднее циклических вольтамперограммах 9-фенилантрацена наблюдалось воспроизводимое появление предпика в присутствии малых количеств пиридина [77]. Необходимость обязательного присутствия ацетат-иона [78] для анодного ацетоксилирования казалась несколько загадочной. Это пытались объяснить согласованным переносом электрона от нуклеофила к углеводороду, а затем к аноду; эстетически приятные диаграммы, включающие



изогнутые стрелки, радуют химиков-органиков. Что касается сдвигов потенциалов, то нет необходимости отходить от общепринятой теории вольтамперометрии. Используя метод цифрового моделирования и допуская, что процесс идет по механизму *ECE*, моделировали вольтамперограммы для различных значений отношения константы скорости быстрой химической стадии ($k_1$) к скорости развертки (v). Было показано, что вполне реальные значения отношения $k_1/v$ позволяют получать кривые с предпиком, аналогичным наблюдавшемуся в работе [77]. По видимому, для наблюдения таких предпиков необходима большая константа скорости $k_1$ при ограниченной концентрации нуклеофила. Например, малые количества воды, присутствующей в «сухом» ацетонитриле, могли бы обеспечить подобные условия.

**Адсорбция.** Адсорбция таких веществ, как нафталин и антрацен, на платиновом и золотом анодах характеризуется отрицательными значениями энтальпии ($\approx -25 \div -40$ кДж/моль) [79]. В первоначальных исследованиях стереоселективности, индуцированной электродом, игнорировали возможность ошибки, связанной с тем, что такие значения энтальпии относили к реакциям окисления при высоких анодных потенциалах на поверхности, которая с большей вероятностью представляет собой оксид платины, чем саму платину. Продукты ацетоксилирования в боковой цепи 2-*трет*-бутилиндана (**12**) [80] и 1-*трет*-бутилаценафтена (**13**) [81] тщательно исследовали с целью поиска доказательств того, что стереоселективность можно объяснить с помощью представлений об адсорбции. Было найдено, что при замене материала анода происходят небольшие изменения соотношений *цис*- и *транс*-продуктов ацетоксилирования в боковой цепи; при отсутствии результатов для сопоставимых гомогенных реакций нельзя точно оценить значимость найденных изменений и для целей, поставленных в данной главе, ими нельзя воспользоваться.



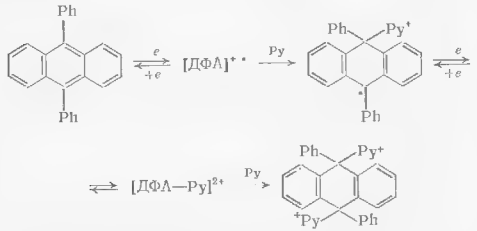

(12) (13)

Другой небольшой эффект, возможно обусловленный конкурирующей адсорбцией, выражается в изменении соотношения *орто*- и *пара*-изомеров при ацетоксилировании анизола в присутствии полициклических углеводородов [82].

### 13.4.2. Реакции присоединения и замещения

Имеются убедительные доказательства того, что реакция окислительного присоединения двух молекул пиридина к 9,10-дифенилантрацену (ДФА) (уравнение 13.20) протекает по механизму *ECE*. При изучении окисления 9,10-дифенилантрацена на

вращающемся дисковом электроде в присутствии различных нуклеофилов было показано, что на зависимость числа перенесенных электронов $n_{\text{набл}}$ от скорости вращения ω сильно влияет активность нуклеофила




(13.20)

На стационарном электроде скорость реакции между катион-радикалом и нуклеофилом столь велика, что в этом случае будет протекать вторая электрохимическая стадия, и весь электронный перенос независимо от силы нуклеофила становится двухэлектронным. Однако если электрод вращается, часть катион-радикалов, образовавшихся на первой стадии, отбрасывается от поверхности электрода раньше, чем они прореагируют с нуклеофилом; в этом случае $1 < n_{\text{набл}} < 2$. При достаточно высокой скорости вращения можно наблюдать одноэлектронную реакцию, если активность нуклеофила не слишком велика. По зависимости $n_{\text{набл}}$ от $\omega^{1/2}$ можно с некоторым приближением определить константу скорости реакции псевдопервого порядка для реакции между катион-радикалом и нуклеофилом. Относительные скорости такой реакции между катион-радикалом 9,10-дифенилантрацена и производными пиридина [83] располагаются в той же последовательности, что и нуклеофильность производных пиридина:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4-Метилпиридин | 330 | 4-Ацетоксипиридин | 10 |
| Пиридин | 100 | 4-Цианопиридин | 1 |

Для процесса *EC* обычно считают, что предельное значение скорости химической стадии, которая может быть определена с помощью большинства электроаналитических методов, составляет $10^4$ с$^{-1}$ [84] Однако, если перенос заряда происходит быстро и известны обратимые потенциалы, для расчета соответствующих констант скорости можно использовать сдвиги потенциалов окисления (уравнение 13.21) [12].

$$\Delta E = 0{,}0085 + 0{,}059 \lg \sqrt{k/a} \qquad (13.21)$$



станта скорости; $a = Fv/(RT)$, где $v$ выражено в В/с

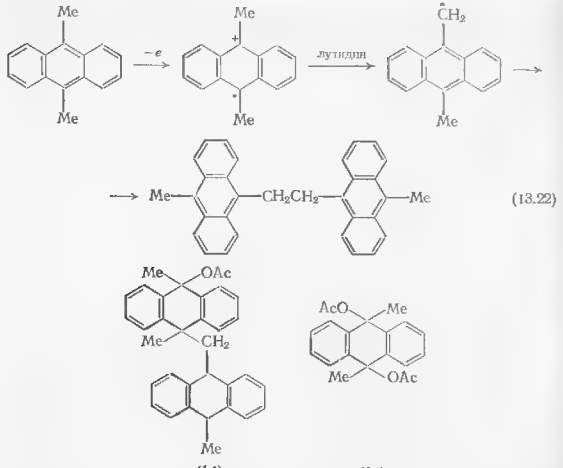
Константа скорости реакции взаимодействия пиридина и катион-радикала 9,10-дифенилантрацена была определена спектроэлектрохимическим методом [85] и из данных по кинетике гомогенной реакции [86, 88]; в ацетонитриле при комнатной температуре ее значение составляет $(2—4) \cdot 10^4$ моль/(л·с). Этот результат приведен для того, чтобы показать, что хотя уравнение (13.21) и не дает абсолютно правильного значения, однако, применяя калибровку, его можно использовать и для других систем. Потенциалы обратимого окисления можно определить с помощью вольтамперометрии на второй гармонике переменного тока; таким образом была найдена константа скорости взаимодействия катион-радикала антрацена с пиридином в ацетонитриле при 293 К, равная $1{,}25 \cdot 10^{10}$ моль/(л·с), т. е. близкая к пределу, определяемому диффузией [12]. Для сравнения приведем константу скорости псевдопервого порядка для взаимодействия катион-радикала антрацена с растворителем (ацетонитрилом), равную 125 с$^{-1}$ [86, 87].

Катион-радикалы могут подвергаться атаке нуклеофилами или основаниями. Для выявления различия между этими процессами, по крайней мере в одном случае, использовали циклическую вольтамперометрию [88]. Как 9,10-дифенилантрацен (ДФА), так и 9,10-диметилантрацен (ДМА) окисляются обратимо. Однако реакции окисления становятся квазиобратимыми и даже необратимыми по мере добавления возрастающих количеств нуклеофила или основания. Следовательно, относительную реакционную способность различных реагентов по отношению к катион-радикалу можно оценить, измеряя уменьшение тока в зависимости от концентрации добавленного реагента. Таким путем были определены относительные скорости взаимодействия лутидинов с ДФА$^{+\cdot}$ и ДМА$^{+\cdot}$ [88]:

| | ДФА$^{+\cdot}$ | ДМА$^{+\cdot}$ |
|---|---|---|
| 3,5-Лутидин | 37 | 1,7 |
| 2,5-Лутидин | 6,5 | 1,3 |
| 2,6-Лутидин | 1,0 | 1,0 |

Реакционная способность ДМА$^{+\cdot}$ по отношению к этим трем реагентам различается лишь незначительно, что указывает на взаимодействие с протоном одной из метильных групп в относительно незатрудненном положении, т. е. ДМА$^{+\cdot}$ ведет себя как основание. Это подтверждается получением димера при электролизе при постоянном потенциале (уравнение 13.22). Однако в реакции с ДФА$^{+\cdot}$ возможно только нуклеофильное взаимодействие, поэтому наблюдается достаточно большое различие в скорости его взаимодействия с пространственно незатруднен

дином




(13.22)

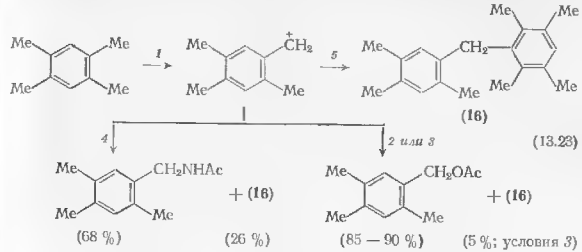
(14) (15)

Однако ситуация не всегда так проста, как в описанном выше случае. 9,10-Диметилантрацен подвергается одноэлектронному окислению при потенциале первого обратимого пика окисления в присутствии ацетат-ионов; образуется димерный продукт (14). При потенциале второго, необратимого пика образуется продукт двухэлектронного окисления (15); это может означать, что в данном случае частицей, из которой образуется продукт, является дикатион, т. е. реакция протекает по механизму *EEC* [89].

### 13.4.3. Реакции сочетания

В средах с низкой нуклеофильностью сами ароматические углеводороды могут оказаться наиболее нуклеофильными веществами, что приводит к различным реакциям сочетания. В качестве растворителя был использован дихлорметан (с $Bu_4NBF_4$ [90] или с сильными кислотами — трифторуксусной, метансульфо- или трифторметансульфокислотой) [91]. Главным продуктом при таком окислении мезитилена является соответствующий бифенил (4) (см. уравнение 13.10), а при окислении дурола — тентаметилдифенилметан (16) (уравнение 13.23); из мезитилена не образуется дифенилметан, а из дурола — бифенил.






(13.23)

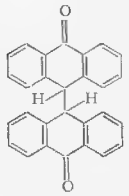
(68 %) (26 %) (85 — 90 %) (5 %; условия 3)

*1* — —*e*, —$H^+$, —*e*; *2* — HOAc—NaOAc; *3* — HOAc—$Bu_4NBF_4$; *4* — MeCN—$NaClO_4$; *5* — $CH_2Cl_2$—$Bu_4NBF_4$.

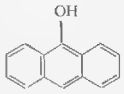
В дихлорметане в некоторых случаях происходит хлорирование в ядро в результате анодного окисления хлорид-иона, вытесненного из молекулы растворителя; оно эффективно подавляется в кислой среде. От нуклеофильности растворителя зависит также состав продуктов реакции. Реакция сочетания протекает только в ненуклеофильных средах, и результаты, полученные в случае дурола (см. уравнение 13.23), лучше всего объясняются, если принять ионный механизм. Результаты, полученные для мезитилена, можно объяснить с помощью уравнения (13.10). Учитывая, что выход замещенного бифенила (4) значительно возрастает с увеличением концентрации мезитилена, но на него не влияет изменение плотности тока, предпочтительнее предположить взаимодействие катион-радикала с мезитиленом, а не димеризацию катион-радикалов. Возможно, что подобный механизм осуществляется при электрохимическом окислении бензола, приводящем к полимеризации [92], а также при анодной полимеризации ароматических углеводородов в смеси $HCl + AlCl_3$ [93]. Однако следует отметить, что некоторые исследователи предпочитают рассматривать образование димера, например образование 6,6-бибензо[*a*]пиренила из бензо[*a*]пирена [94], как реакцию сочетания катион-радикалов.

Анодное окисление антрацена в ацетонитриле на фоне перхлората натрия приводит к образованию наряду с антрахиноном димерного продукта — биантронила (17) [95]. Он является основным продуктом, если электролиз проводят при низкой концентрации воды (<50 ммоль/л) и низком анодном потенциале [0,1 В; отн. $Ag/Ag^+$ (0,1 моль/л)]. Добавление избытка алифатического спирта приводит к тем же результатам. При более высоких концентрациях воды и (или) при более положительном потенциале (1,4 В) увеличивается количество

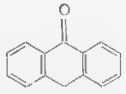
антрахинона. Кулонометрические исследования в условиях, благоприятных для образования биантронила, дали противоречивые результаты; наблюдалось как двухэлектронное [95], так и трехэлектронное окисление [96]. Двухэлектронное окисление объясняли образованием в качестве первичного продукта электролиза антрола (**18**), который в дальнейшем в процессе обработки реакционной смеси окисляется воздухом, как и таутомерный ему антрон (**19**), с образованием биантронила. Трехэлектронное окисление кажется, однако, более вероятным, так как было найдено, что антрон не превращается в биантронил при такой обработке и что биантронил действительно выделяется из реакционной смеси сразу после электролиза [96].



(**17**)

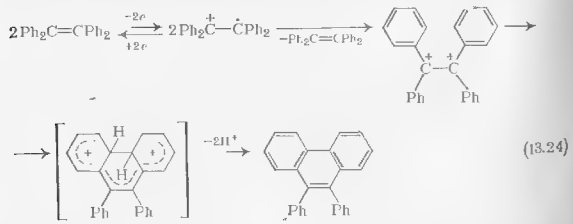


(**18**)



(**19**)

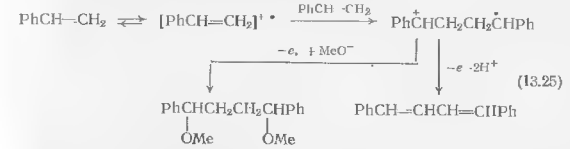
Внутримолекулярное сочетание наблюдается для тетрафенилэтилена в ацетонитриле, содержащем перхлорат тетраэтиламмония [97], и в дихлорметане с трифторуксусной кислотой [76]. Было показано, что оно протекает через дикатион, образовавшийся при диспропорционировании катион-радикала (уравнение 13.24). Результаты тщательно проведенного вольтамперометрического исследования [76] указывают на то, что скорость-определяющей стадией является стадия циклизации, константа скорости которой составляет 50–5000 $с^{-1}$ (в зависимости от условий проведения реакции; $K_{диспр} \leqslant 10^6$).



(13.24)

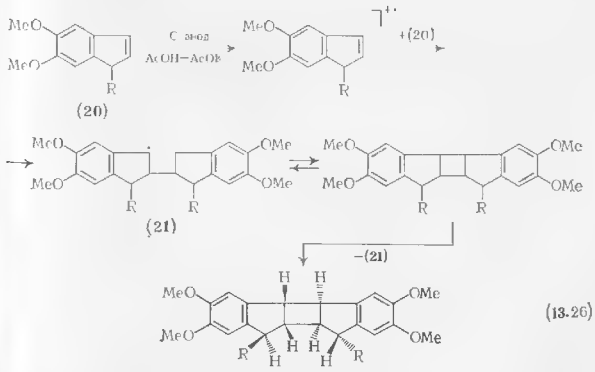


Новой интересной реакцией является сочетание с одновременным присоединением [64, 98, 99]; она протекает при электролизе соответствующих замещенных алкенов (простые винловые эфиры, арилалкены, бутадиен) в электролитах MeOH + + MeONa и MeOH + MeI. Протеканию этой реакции благоприятствует использование угольного анода [98]. В данном случае возникает довольно распространенная ситуация, при которой фон разряжается при потенциалах, менее положительных, чем потенциал полуволны органического субстрата; при этом возможен механизм непрямого окисления. Предположение [64] о механизме такой реакции, например при окислении стирола (уравнение 13.25), сделано на основании электрохимических данных и анализа зависимости распределения продуктов реакции от состава электролита и потенциала



(13.25)

Интересен механизм анодно ускоряемого циклоприсоединения индена замещенного (**20**) [100]. Образующийся при этом продукт (**22**) формально не является продуктом окисления; его образование было объяснено $(2\pi + 2\pi)$-циклоприсоединением с участием катион-радикала (**21**) (уравнение 13.26).



(13.26)

### 13.4.4. Реакции непрямого окисления

Часто электролит фона и (или) растворитель окисляются при более низком потенциале, чем органический субстрат. Типичными примерами служат анодное метоксилирование и цианирование; при этом предполагается протекание гомогенных процессов с участием, соответственно, метоксильного и цианорадикалов [101, 102]. Однако можно показать, что при цианировании [103—105] и в некоторых случаях при метоксилировании [106] для получения продукта замещения можно проводить электролиз при анодном потенциале, близком к потенциалу полуволны органического субстрата или же превышающем его. При более низких потенциалах ток протекает через электролит, однако замещение не происходит. В некоторых случаях этот метод не дает однозначных результатов, например при ацетоксилировании боковой цепи алкилароматических соединений в уксусной кислоте, содержащей нитрат тетраметиламмония [107, 108]. Не исключено, что одновременно протекает как прямое, так и непрямое окисление (см. гл. 23)

* ■ *

В большинстве случаев окисление углеводородов происходит через первоначальный перенос одного электрона на анод и образование катион-радикала. Дальнейшая судьба катион-радикала зависит от его реакционной способности по отношению к другим присутствующим реагентам. При соответствующей блокировке реакционных центров и (или) сильной делокализации положительного заряда катион-радикал может быть стабильным в течение длительного времени или, по крайней мере, в масштабе времени электрохимического эксперимента. В большинстве случаев катион-радикал представляет собой крайне реакционноспособный электрофил или же донор протонов и взаимодействует с присутствующими в растворе нуклеофилами или основаниями; известны также случаи, когда он может реагировать как радикал, т. е. участвовать в процессе димеризации. Факторы, определяющие реакционную способность катион-радикалов, становятся более понятными благодаря результатам, полученным при изучении кинетики с помощью традиционных и вольтамперометрических методов, а также благодаря теоретическим исследованиям.

#### Библиографический список


1. B. J. Piersma and E. Gileadi, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris, ed.), Vol. 4. Plenum, New York, 1966, Chap. 2; E. J. Cairns, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (C. W. Tobias and P. Delahay, eds.), Vol. 2. Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 337.
2. F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1942.
3. M. J. Allen, *Organic Electrode Processes*, Reinhold, New York, 1958.
4. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, Chem. Rev., *68*, 449 (1968).





6. O. Hammerich and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96*, 4289 (1974).
7. U. Svanholm and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 471 (1972).
8. O. Hammerich and V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 537 (1973)
9. R. Lines, B. S. Jensen, and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B32*, 510 (1978).
10. R. Lines and V. D. Parker, ibid., *B31*, 369 (1977)
11. A. J. Bard and L. A. Tinker, J. Am. Chem. Soc., *101*, 2316 (1979)
12. V. D. Parker, Pure Appl. Chem., *51*, 1021 (1979).
13. A. Bewick, G. J. Edwards, and J. M. Mellor, Tetrahedron Lett., 4685 (1975).
14. A. Bewick, G. J. Edwards, J. M. Mellor, and B. S. Pons, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1952 (1977).
15. A. Bewick, G. J. Edwards, and J. M. Mellor, Liebigs Ann. Chem., 41 (1978).
16. A. Bewick, J. M. Mellor, and B. S. Pons, Electrochim. Acta, *23*, 77 (1978).
17. A. J. Bard, A. Ledwith, and H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem., *13*, 155 (1976).
18. J. Weiss, Proc. R. Soc. London, 128 (1954); N. N. Semenov, *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1958, p. 198.
19. V. D. Parker, K. Nyberg, and L. Eberson, J. Electroanal. Chem., *22*, 150 (1969); V. D. Parker and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 340 (1969)
20. A. J. Bard and J. Phelps, J. Electroanal. Chem., *25*, App. 2A (1970); ibid., *68*, 313 (1976)
21. J. W. Loveland and G. R. Dimeler, Anal. Chem., *33*, 1196 (1961).
22. W. C. Neikam, G. R. Dimeler, and M. M. Desmond, J. Electrochem. Soc., *111*, 1190 (1964); W. C. Neikam and M. M. Desmond, J. Am. Chem. Soc., *86*, 4811 (1964)
23. E. S. Pysh and N. C. Yang, ibid., *85*, 2124 (1963)
24. K. Nyberg, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 11 (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Dekker, New York, 1978, p. 43
25. V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *98*, 98 (1976)
26. L. Eberson and K. Nyberg, J. Am. Chem. Soc., *88*, 1686 (1966).
27. H. Siegerman, *Technique of Electro organic Synthesis*, Wiley, New York, 1970, p. 667.
28. U. Svanholm and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1567 (1976).
29. Z. Blum, L. Cedheim, and L. Eberson, Acta Chem. Scand., *B31*, 662 (1977).
30. G. J. Hoijtink, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *77*, 555 (1958)
31. R. Zahradnik and V. Párkányi, Talanta, *12*, 1289 (1965)
32. M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, and N. Trinajstic, J. Am. Chem. Soc., *92*, 5555 (1970).
33. L. L. Miller, G. D. Nordblom, and E. A. Mayeda, J. Org. Chem., *36*, 916 (1972).
34. M. E. Peover, Electroanal. Chem., *2*, 1 (1967).
35. R. E. Visco and E. A. Chandross, J. Am. Chem. Soc., *86*, 5350 (1964)
36. P. A. Malachesky, L. S. Marcoux, and R. N. Adams, J. Phys. Chem., *70*, 2064 (1966).
37. R. E. Sioda and W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., *87*, 5573 (1965)
38. R. E. Sioda, J. Phys. Chem., *72*, 2322 (1968)
39. L. S. Marcoux, A. Lomax, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *92*, 243 (1970)
40. L. S. Marcoux, ibid., *93*, 537 (1971)
41. V. D. Parker and L. Eberson, ibid., *92*, 7488 (1970).
42. L. S. Marcoux, J. M. Fritsch, and R. N. Adams, ibid., *89*, 5766 (1967).
43. J. Phelps, K. S. V. Santhanam, and A. J. Bard, ibid., *89*, 1752 (1967).
44. L. L. Miller and E. A. Mayeda, ibid., *92*, 5818 (1970)

46 K. Bechgaard and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *94*, 4747 (1972)
47. L. Byrd, L. L. Miller, and D. Pletcher, Tetrahedron Lett., 2419 (1972)
48 A. E. Coleman, H. H. Richtol, and D. A. Aikens, J. Electroanal. Chem., *18*, 165 (1968)
49 U. Svanholm and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 471 (1972)
50 L. Eberson and B. Olofsson, Acta Chem. Scand., *23*, 2355 (1969)
51. V. D. Parker, J. Electroanal. Chem., *21*, App. 1—3 (1969)
52. A. Bewick, G. J. Edwards, and J. M. Mellor, Tetrahedron Lett., 4685 (1975)
53 L. Eberson, L. Jönsson, and L. G. Wistrand, Acta Chem. Scand., *B32*, 520 (1978)
54 A. Bewick, J. M. Mellor, and B. S. Pons, Electrochim. Acta, *23*, 77 (1978)
55 D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., *81*, 4145 (1959)
56 P. G. Gassman and R. Yamaguchi, ibid., *101*, 1308 (1979).
57. M. Fleischmann and D. Pletcher, Tetrahedron Lett. 6255 (1968) J. Bertram, M. Fleischmann, and D. Pletcher, ibid., 349 (1971).
58 G. J. Edwards, S. R. Jones, and J. M. Mellor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 505 (1977)
59. T. Siegel, L. L. Miller, and J. Y. Becker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 341 (1974)
60. D. B. Clark, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1578 (1973).
61 V. R. Koch and L. L. Miller, Tetrahedron Lett., 693 (1973).
62. A. Bewick, G. J. Edwards, S. R. Jones, and J. M. Mellor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1831 (1977)
63. T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, and S. Hakozaki, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4261 (1975).
64 R. Engels, H. J. Schäfer, and E. Steckhan, Liebigs Ann. Chem., 204 (1977), H. Baltes, E. Steckhan, and H. J. Schäfer, Chem. Ber., *111*, 1294 (1978).
65 T. Shono and Y. Matsumura, Bull. Chem. Soc. Jpn., *48*, 2861 (1975).
66 T. Shono and Y. Matsumura, J. Org. Chem., *35*, 4157 (1970).
67 H. P. Fritz and T. Würminghausen, J. Electroanal. Chem., *54*, 181 (1974)
68. H. P. Fritz and T. Würminghausen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 610 (1976).
69 F. Bobilliart, A. Thiebault, and M. Herlem, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *278*, 1485 (1974).
70 S. Pitti, M. Herlem, and J. Jordan, Tetrahedron Lett., 3221 (1976)
71 J. P. Coleman and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *87*, 111 (1978)
72. J. Bertram, J. P. Coleman, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 374 (1973)
73 D. B. Clark, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *42*, 133 (1973)
74 L. L. Miller, V. R. Koch, T. Koenig, and M. Tuttle, J. Am. Chem. Soc., *95*, 5075 (1973).
75 L. L. Miller and M. Katz, J. Electroanal. Chem. *72*, 329 (1976).
76 U. Svanholm, A. Ronlán, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96*, 5108 (1974)
77 B. S. Jensen and V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 665 (1973).
78. L. Eberson, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4669 (1967)
79 H. Dahms and M. Green, J. Electrochem. Soc., *110*, 1075; (1963). J. O'M. Bockris, M. Green, and D. A. J. Swinkels, J. Electrochem. Soc., *111*, 743 (1964); X. de Hemptinne, Ann. Soc. Sci. Brux., Ser. 9, *80*, 140 (1966).
80 L. Eberson and H. Sternerup, Acta Chem. Scand., *B26*, 1431 (1972).
81 J. P. Dirlam and L. Eberson, ibid., *B26*, 1454 (1972)
82 W. J. M. van Tilborg, J. J. Scheele, and L. Eberson, ibid., *B32*, 36 (1978).
83 G. Manning, V. D. Parker, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *91*, 4584 (1969).
84. J. M. Savéant, Meet. Electrochem. Soc., Sealtle, Wash., May 21—26, 1978, Abstract no. 506



85. H. N. Blount, J. Electroanal. Chem., *12*, 271 (1966).
86. U. Svanholm and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B27*, 1454 (1973).
87 O. Hammerich and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 245 (1974).
88 V. D. Parker and L. Eberson, Tetrahedron Lett., 2839 (1969).
89 V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 848 (1969), see also V. D. Parker and L. Eberson, ibid., 340 (1969).
90. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *B24*, 1609 (1970).
91. L. Eberson, K. Nyberg, and H. Sternerup, ibid., *27*, 1679 (1973)
92. T. Osa, A. Yildiz, and T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., *91*, 3994 (1969)
93. N. E. Wisdom, Jr., Meet. Electrochem. Soc., New York, May 4—9, 1969. Extended Abstracts, p. 338
94. L. Jeftic and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *92*, 1332 (1960)
95 E. J. Majeski, J. D. Stuart, and W. E. Ohnesorge, *90*, 633 (1968); E. J. Majeski, J. D. Stuart, and W. E. Ohnesorge, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 353 (1970).
96. V. D. Parker, ibid., 1131 (1969); L. Eberson and V. D. Parker, ibid. 1290 (1970); V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *24*, 2757 (1970).
97 J. D. Stuart and W. E. Ohnesorge, Meet. Electrochem. Soc., New York, May 4—9, 1969, Extended Abstracts, p. 305
98 H. J. Schäfer and E. Steckhan, Angew. Chem. (Int. Ed.), *8*, 518 (1969); H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *42*, 164 (1970).
99 B. Belleau and Y. K. Au-Young, Can. J. Chem., *47*, 2117 (1969).
100. L. Cedheim and L. Eberson, Acta Chem. Scand., *B30*, 527 (1976)
101 K. Sasaki, H. Urata, K. Uneyama, and S. Nagaura, Electrochim. Acta, *12*, 137 (1967).
102 K. Koyama, T. Susuki, and S. Tsutsumi, Tetrahedron, *23*, 2675 (1966); T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *40*, 162 (1967)
103. V. D. Parker and B. E. Burgert, Tetrahedron Lett., 4065 (1965)
104. L. Eberson and S. Nilsson, Discuss. Faraday Soc., *45*, 242 (1968)
105. S. Andreades and F. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., *91*, 4181 (1969)
106. N. L. Weinberg and T. B. Reddy, ibid., *90*, 91 (1968); N. L. Weinberg, J. Org. Chem., 33, 4326 (1968)
107. S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, ibid., *35*, 781 (1970), и предыдущие работы из этой серии.
108 K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *24*, 473 (1970); *25*, 3246 (1971)

## ГЛАВА 14 ОКИСЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Л. Эберсон, Дж. Атли*

Анодное окисление карбоксилатов щелочных металлов в соответствующем растворителе является самым старым и, возможно, наиболее полезным процессом электросинтеза в органической химии. Его обычно называют электросинтезом Кольбе (уравнение 14.1). При совместном электролизе двух различных карбоксилатов наряду с двумя симметричными продуктами образуется продукт перекрестного сочетания.

$$2RCOO^- \xrightarrow{-2e} R{-}R + 2CO_2 \qquad (14.1)$$

До конца пятидесятых годов реакцию Кольбе использовали преимущественно для получения продукта сочетания [1—6], который, как считали, образуется посредством сочетания анодно

генерированных радикалов. Не вдаваясь в дискуссию о детальном механизме реакции, его можно описать как разряд иона карбоксилата с последующим декарбоксилированием промежуточного ацилоксильного радикала (уравнения 14 2, 14.3). Возникшие радикалы далее могут вступать в обычные реакции: сочетания с образованием димера R—R, диспропорционирования с образованием алкана RH и алкена, взаимодействия со связями C—H в субстрате или растворителе с образованием RH, отрыва атома водорода с образованием алкена. Действительно, во многих случаях алканы и алкены были найдены в качестве побочных продуктов, что согласуется с данным механизмом.

$$RCOO^- \xrightarrow{-e} RCOO\cdot \qquad (14.2)$$

$$RCOO\cdot \longrightarrow R\cdot + CO_2 \qquad (14.3)$$

Однако довольно давно было замечено, что могут быть выделены другие побочные продукты, причем иногда они являются основными компонентами реакционной смеси. К ним относятся спирты ROH и сложные эфиры RCOOR, образующиеся при анодном окислении карбоксилатов RCOO⁻ в водном растворе (реакция Хофера — Мёста). Кроме того, было замечено, что в ходе электролиза углеродный скелет спирта или спиртового остатка сложного эфира иногда подвергается частичной или полной перегруппировке. С аналогичными явлениями встретились при проведении электролиза в других растворителях, например в метаноле и уксусной кислоте, в которых иногда возможно образование простых эфиров ROMe и ацетатов ROAc. На основании этих результатов предположили [7], что анодно образованные радикалы могут подвергаться дальнейшему окислению с образованием ионов карбения, из которых могут возникнуть вышеупомянутые продукты (уравнения 14.4а, 14.4б):

$$R\cdot \longrightarrow R^+ + e \qquad (14.4a)$$

$$R^+ \xrightarrow[B]{Nu} R{-}Nu^+ + \text{Алкен} \qquad (14.4б)$$

где Nu — нуклеофил; B — основание.

Эта мысль одновременно и независимо была высказана и в других лабораториях [8, 9]. Вскоре последовала решающая экспериментальная проверка [9]. Было установлено, что многие встречавшиеся ранее загадочные явления можно объяснить на основе этого предположения и, таким образом, отбросить менее удовлетворительные механизмы с участием радикалов. Многие последние работы по анодному окислению карбоксилатов были посвящены проблеме препаративного использования реакций с участием иона карбения и сравнению свойств анодно генерированных ионов карбения со свойствами этих же ионов, образовавшихся другими способами. Развитию исследований в данной области посвящены несколько исчерпывающих обзоров [10—12], в которых содержится большой объем информации, касающейся эмпирических данных и механизма реакции.



## 14.1. Условия проведения эксперимента

В связи с существованием двух конкурирующих путей реакции необходимо выяснить, возможно ли, изменяя условия эксперимента, влиять на направление данного процесса таким образом, чтобы благоприятствовать осуществлению механизма с участием либо радикала, либо иона карбения. Как будет показано далее, такая избирательность может быть легко достигнута, так как всегда можно найти условия, благоприятствующие катионному механизму. В то же время во многих случаях из-за особенностей структуры субстрата оказывается невозможным реализовать путь реакции через радикал даже при наиболее благоприятных условиях эксперимента.

### 14.1.1. Потенциал анода и плотность тока

Процессу Кольбе как в водных, так и в неводных растворителях свойственна характерная зависимость логарифма плотности тока от потенциала [10, 12—17] (рис. 14.1). Процессу димеризации Кольбе присущи высокий анодный потенциал [$\approx$2,4 В (отн. НВЭ)], полное подавление выделения кислорода и образование этана (верхний участок тафелевской прямой); нижний отрезок тафелевской прямой соответствует выделению кислорода. Потенциал, при котором реакция Кольбе становится доминирующей, обычно называют критическим потенциалом. Критические потенциалы для ряда карбоксилатов составляют от 2,1 до 2,8 В (отн. НВЭ) [10]. Не существует явной корреляции между критическим потенциалом и структурой субстрата.

Из механизма реакции, представленного уравнением (14 2), следует, что высокая плотность тока должна способствовать реакции сочетания радикалов, так как эта реакция второго порядка по [R•]. Действительно, это было обнаружено экспериментально. Для достижения оптимальных выходов продуктов сочетания реакцию Кольбе нужно проводить при предельно возможных плотностях тока: выше, чем 0,25 А/см², а часто вплоть до 1 А/см². Исходя из электрохимических характеристик очевидно, что нет необходимости в поддержании постоянного анодного потенциала (или даже в его проверке), так как критический потенциал будет превзойден уже при плотности тока около 1 мА/см².

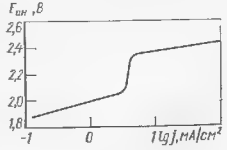



Рис. 14 1. Зависимость анодного потенциала от логарифма плотности тока при электролизе 0,5 *М* водного раствора ацетата натрия [14]

Так как разряд карбоксилата требует очень высокого анодного потенциала, который почти не зависит от структуры субстрата, то можно предсказать [18], что дальнейшая судьба радикала R• должна зависеть от его устойчивости к дальнейшему окислению (см. уравнение 14.3). Даже если все другие экспериментальные условия выбраны так, чтобы способствовать образованию продукта сочетания, легко окисляющийся радикал не будет существовать достаточно долго для того, чтобы прошла реакция сочетания, и при высоком потенциале анода, необходимом для разряда иона карбоксилата, произойдет дальнейшее окисление радикала.

### 14.1.2. Материал электрода

В водном растворе разряд карбоксилатов возможен лишь на анодах из гладкой платины и иридия или из углерода. Если структура кислоты такова, что может образоваться продукт сочетания, то для получения его с оптимальным выходом следует выбрать анод из платины, иридия или, в некоторых случаях, из стеклоуглерода. На аноде из графита или пористого углерода многие карбоксилаты дают продукты, источником которых почти исключительно служит ион карбения [19 -23]. Однако описаны и исключения из этого правила [24, 25]. В неводных растворителях роль материала электрода не так велика, хотя и в этих случаях использование угольных анодов способствует механизму с участием иона карбения, а использование платины — радикальному механизму [19, 23]. Диоксид свинца, по-видимому, ведет себя при окислении ацетата аналогично углероду [26], но необходимы дополнительные эксперименты для того, чтобы выявить, насколько общим является это поведение [27]. Реакция Кольбе может быть проведена на стеклоуглероде и спеченном угле [26, 28]. Для пиролитического углерода распределение продуктов зависит от того, проводится ли реакция на гранях или плоскостях электрода [28]; это подтверждает, что различия связаны с адсорбционными свойствами.

Природа материала катода не имеет значения при проведении электросинтеза Кольбе. Так как электролиз обычно протекает при большом избытке кислоты, то катодный процесс заключается в восстановлении протонов с образованием водорода. В большинстве случаев ни исходное вещество, ни продукты реакции не восстанавливаются при потенциалах более положительных, чем потенциал выделения водорода. В связи с этим нет необходимости в электролизерах с диафрагмой. Однако в сомнительных случаях рекомендуется провести контрольные опыты в электролизере с диафрагмой.

### 14.1.3. Растворители и pH

Многие ранние работы по электросинтезу Кольбе сводились к проблеме оптимизации выхода продукта димеризации в водном растворе [1—4]. Образованию продукта сочетания способствует слабокислая среда; в щелочной среде проявляется тенденция к ускорению реакции, протекающей через ионы карбения. Для того чтобы электролит в процессе электролиза оставался кислым, реакцию проводят в водном растворе кислоты, нейтрализованной на 2—5 % гидроксидом щелочного металла. Так как ионы гидроксида образуются на катоде с той же скоростью, с которой ионы карбоксилата потребляются на аноде, то концентрация иона карбоксилата останется приблизительно постоянной в течение всего процесса. Электролит будет слабокислым в течение почти всего времени электролиза благодаря присутствию избытка кислоты. В конце процесса pH быстро увеличивается, что свидетельствует об окончании реакции. Этот метод получил название метода дефицита соли.

В тех случаях, когда необходимо, чтобы вся кислота находилась в виде карбоксилата, но желательно предотвратить подщелачивание электролита, можно использовать ртутный катод, на котором разрядившиеся ионы щелочного металла связываются в виде амальгамы [29].

Однако воду теперь редко применяют как растворитель для проведения реакции Кольбе, так как использование водноорганических и неводных растворителей значительно проще и выгоднее. Во-первых, почти полностью исчезают проблемы, связанные с растворимостью и, таким образом, можно без труда использовать метод дефицита соли. Во-вторых, применение неводных растворителей во многих случаях в значительной мере способствует образованию продукта сочетания (при условии, что используется соответствующий материал анода). Лучшими растворителями для проведения реакции сочетания являются метанол [2—4] и диметилформамид [30, 31], однако ДМФА способен окисляться при относительно низких потенциалах [32—35] (уравнение 14.5). Можно также использовать ацетонитрил. Часто к нему добавляют воду, так как в безводном растворителе низки растворимость и электропроводность карбоксилатов [25]. Ацетонитрил является нуклеофилом и поэтому может взаимодействовать с ионами карбения, образуя после обработки *N*-алкилацетамиды [25, 36—39] (электрохимическая реакция Риттера).

$$HCONMe_2 \xrightarrow[-H^+]{-2e} HCON(Me)\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{RCO_2^-} HCON(Me)CH_2O_2CR \quad (14.5)$$

Относительная эффективность процессов сочетания в различных растворителях может быть продемонстрирована на примере окисления циклогексанкарбоксилатов натрия (I) и тетра-*н*-бутиламмония (II) [40] (платиновый анод, $j = 0{,}25$ А/см$^2$; циклогексанкарбоновая кислота нейтрализована на 25 %). Отношения выходов продуктов сочетания (бициклогексил) и замещения (спирт, сложный или простой эфир или амид) в различных

приведены ниже.

| | I | | II |
|---|---|---|---|
| $H_2O + MeOH$ | 0,97 | MeCN | 2,26 |
| MeOH | 1,76 | $HCONMe_2$ | 4,32 |

В некоторых случаях карбоксилат может подвергаться электролизу в растворе соответствующей безводной кислоты, но применение этого метода ограничено низшими кислотами жирного ряда. Уксусную кислоту следует применять для получения ацетатов через ионы карбения, особенно в тех случаях, когда кислота, которую нужно подвергнуть электролизу, значительно сильнее уксусной. В подобном случае подавляется реакция асимметрического сочетания с метильными радикалами, образующимися при разряде иона ацетата, так как известно, что в смеси кислот электролизу преимущественно подвергается более сильная кислота [41, 42]. Смесь воды с пиридином (например, в соотношении 1 : 9), по-видимому, благоприятствует образованию иона карбения [23, 43] даже на платиновом аноде.

#### 14.1.4. Температура

Обычно температура незначительно влияет на результат окисления по Кольбе. В некоторых случаях при увеличении температуры отмечалось небольшое уменьшение выхода продукта сочетания, но при этом не было установлено, сопровождается ли это явление возрастанием выхода других продуктов. В работе [44] сообщается о значительном влиянии температуры, но этот факт достоверно не установлен.

#### 14.1.5. Добавки

Некоторые анионы и катионы [4, 12, 45, 46] тормозят радикальный путь реакции и благоприятствуют образованию продуктов, происходящих из иона карбения. Как уже упоминалось, к таким ионам относятся гидроксид-ион, так же влияют бикарбонат-, сульфат-, перхлорат-, дигидрофосфат- и фторид ионы. Некоторые катионы (например, $Pb^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$ и $Co^{2+}$) вредны для процесса сочетания просто потому, что анод быстро покрывается слоем оксида соответствующего металла, на котором процесс не протекает (однако диоксид свинца, по-видимому, можно использовать для окисления ацетата в ацетонитриле [26] до ионов карбения). Ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также ионы тетраалкиламмония не влияют отрицательно на реакцию Кольбе, и поэтому их можно использовать в качестве противоионов при препаративном электролизе.

Органические добавки могут изменить ход реакции Кольбе по разным причинам. В простейшем случае добавка может окисляться при более низком потенциале, чем потенциал разряда карбоксилата, и, таким образом, сама по себе может быть



*Таблица 14.1. Условия, благоприятствующие образованию продуктов реакции Кольбе из радикалов и из ионов карбения*

| Продукты | Плотность тока | Анод | Сред | Растворитель | Температура | Добавки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Из радикалов | Высокая | Гладкая Pt | Сл. кисл., нейтр. | MeOH ДМФА | Низкая (комн.) | — |
| Из ионов карбения | Низкая | C, $PbO_2$ | Щел. | $H_2O$, $H_2O + C_5H_5N$ | — | $ClO_4^-$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $SO_4^{2-}$, $F^-$ |

электрохимически активным веществом (анодное ацилоксилирование; см. гл. 12) И, наоборот, радикалы и катионы, генерированные из карбоксилата, могут взаимодействовать с добавками органического субстрата, вступая в последующие реакции, что усложняет процесс.

* *
*

Влияние экспериментальных условий на реакцию Кольбе показано в табл. 14.1. Для получения оптимального выхода продуктов сочетания в конкретной системе необходимо создавать условия, благоприятные для продуктов, образующихся из радикалов (см. табл. 14.1). Если при этих условиях процесс сочетания не происходит, то, возможно, структура кислоты такова, что образовавшиеся радикалы подвергаются дальнейшему окислению Следует также указать, что даже при наиболее благоприятных для сочетания условиях (структурных и экспериментальных) образование иона карбения всегда конкурирует с димеризацией радикалов Возможными исключениями являются простые системы типа $CF_3CO_2^-/CF_3CO_2H$ [15] и $MeCO_2^-/MeCO_2H$ [16], в которых выход продукта сочетания приближается к 100 %.

## 14.2. Механизм реакции Кольбе

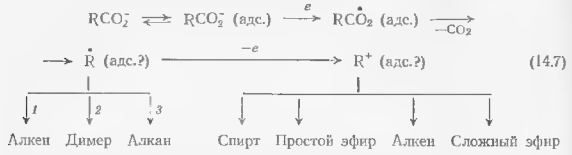
#### 14.2.1. Основные проблемы

При установлении механизма реакции Кольбе необходимо выяснить два основных вопроса: природу первой электрохимической стадии и природу последующих реакций, т. е реагируют ли первоначально образовавшиеся радикалы в растворе или же адсорбируются на поверхности электрода. При окислении радикалов почти наверняка образуются ионы карбения, хотя предполагают [43, 47] и образование иона $RCOO^+$ (см. уравнения 14.2, 14.6).

$$RCOO\cdot \xrightarrow{-e} RCOO^+ \longrightarrow R^+ + CO_2 \qquad (14.6)$$

Прежде чем детально обсуждать механизм реакции, следует указать, что достаточно хорошей основой для качественного

предсказания выходов реакции при проведении препаративного электросинтеза Кольбе [12, 18] может служить схема (14.7).




(14.7)

*1* — диспропорционирование; *2* — димеризация; *3* — отрыв атома водорода от растворителя и (или) диспропорционирование.

Можно показать, что основным параметром при определении стандартного потенциала гипотетического электродного процесса $R^{\bullet} \rightarrow R^{+} + e$ является потенциал ионизации радикала. Если предположить, что константы скорости линейно коррелируют с термодинамическими величинами, то скорость окисления радикала должна сильно зависеть от потенциала ионизации. Используя потенциалы ионизации для выбранных модельных систем, для которых известно соотношение продуктов, образовавшихся из радикалов и ионов карбения, можно вывести правило, ценное для реакции Кольбе на платиновом аноде в метанольном растворе: радикалы с потенциалами ионизации выше 8 эВ (в газовой фазе, определенные методом электронной эмиссии или фотоионизации) должны давать достаточно хороший выход продуктов сочетания; радикалы с потенциалами ионизации ниже 8 эВ должны в значительной степени подвергаться дальнейшему окислению. Поскольку имеются подробные таблицы потенциалов ионизации [48—50], то относительно просто делать качественные предсказания на этой основе [50].

#### 14.2.2. Детальное доказательство механизма

В приведенной выше схеме механизма реакции (см. уравнение 14.7) не даны ответы на два важных вопроса: во-первых, адсорбированы ли радикалы $RCO_2^{\bullet}$ и $R^{\bullet}$ достаточно прочно для того, чтобы качественно отличаться от таких же частиц в объеме раствора, и, во-вторых, нет точного определения обычно используемого понятия «гладкий платиновый анод». Эти вопросы в некоторой степени взаимосвязаны.

Считают, что первоначальные электрохимические исследования убедительно свидетельствовали о том, что промежуточно образовавшиеся радикалы прочно адсорбированы. Эта точка зрения приведена в обзоре [17]. Вполне вероятно, что перенос электрона представляет собой медленную стадию; для окисления ацетона в водном растворе при потенциале положительнее 2,0 В (отн. нас КЭ) было изучено соотношение продуктов в зависимости от длины импульса в экспериментах, в которых на анод накладывали повторяющиеся прямоугольные импульсы [51]. При очень коротких импульсах ($<10^{-4}$ с) ацетат полностью окислялся до воды и диоксида углерода, но при более продолжительных временах поляризации ($>10^{-3}$ с) образовался этан, и сначала выход димера увеличивался с увеличением длины прямоугольного импульса. Эти наблюдения хорошо согласуются с гипотезой, что окисление ацетата происходит на пленке оксида платины, которая, как известно, образуется в данных условиях приблизительно за $10^{-3}$ с. Бимолекулярное сочетание радикалов также должно приводить к наблюдавшейся зависимости между выходом этана и временем. Подобного рода исследования подтвердили, что на платине, свободной от оксидов, полное окисление ацетата происходит при потенциалах ниже 0,65 В (отн. НВЭ), т. е. до потенциалов образования оксида [52]. При окислении в номинально безводных растворах ацетата в уксусной кислоте в некотором интервале плотностей тока предполагалось, что даже при умеренных плотностях тока ($10^{-4}$ А/см$^2$; плотность тока, используемая в препаративном электролизе, составляет 0,1 А/см$^2$) недиссоциированные молекулы кислоты поляризуются в сильном поле адсорбционного двойного слоя и вследствие этого окисляются [53].

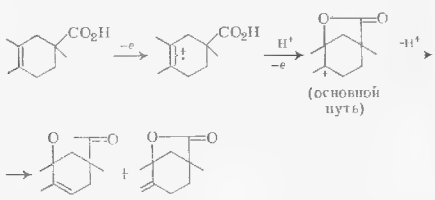
Следует заметить, что наблюдавшуюся при электролизе ацетата натрия зависимость анодного потенциала от плотности тока (см. рис. 14.1) сначала объясняли тем, что при высоких анодных потенциалах разряд происходит на внешней части слоя адсорбированных ионов ацетата, который подавляет выделение кислорода [13—17]. Существованием слоя адсорбированных анионов объясняют также неожиданное влияние добавок неорганических анионов на реакцию Кольбе. При окислении фенилацетата в метаноле добавка всего лишь одной сотой мольной доли перхлората по отношению к иону ацетата подавляет образование дифенилэтана [45, 46]. Этот результат хорошо объясняется, исходя из конкурентной адсорбции анионов.

Однако доказательств значительной адсорбции алкильных радикалов значительно меньше. Подробное изучение продуктов реакции, особенно с позиций стереохимии, приводит к выводу, что адсорбция насыщенных радикалов имеет относительно малое значение (см. ниже).

В течение некоторого времени активно обсуждали возможность согласованного переноса электрона и декарбоксилирования. Детали этой дискуссии освещены в ряде обзоров (см., например, [12, 54]), однако можно утверждать, что никакого удовлетворительного эксперимента для проверки этой гипотезы предложить не удалось. Поэтому в соответствии с предостережением Оккама о том, что «сущности не следует умножать без необходимости», эта возможность должна быть отвергнута.

Следует упомянуть о двух других экспериментальных фактах, относящихся к переносу первого электрона. Относительно

трудное окисление карбоксильной группы подчеркивается тем фактом, что для некоторых ненасыщенных карбоксилатов было ясно показано, что изолированная двойная углерод-углеродная связь окисляется предпочтительнее, чем карбоксильная группа (см., например, уравнение 14.8) [55]. Потенциал, необходимый для образования лактона (см. уравнение 14.8), такой же, что и потенциал, необходимый для окисления родственного циклоалкена. В сопоставимых условиях насыщенные карбоксилаты не подвергаются значительному окислению при потенциале меньше 2,4 В (отн. металлического Ag), как было показано с помощью циклической вольтамперометрии.




(14.8)

Окисление ацетата в водных растворах может приводить к образованию на аноде полимерной пленки, содержащей атомы С, Н и О. Эта пленка образуется [56] на той стадии, когда подавлено выделение кислорода. Хотя само ее образование могло бы объяснить высокий анодный потенциал, необходимый для реакции Кольбе в водных растворах, все-таки ее наличие требуется доказать, так как эта пленка растворима в органических растворителях.

Нет сомнения в том, что стадия, следующая за переносом электрона, является быстрой. В настоящее время установлено, что время жизни ацилоксильных радикалов коротко; недавние измерения с использованием спектроскопии ЭПР показали, что период полураспада $^{-}O_2CCH(OD)CH(OD)CO_2^{\bullet}$ при 295 К составляет $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ с [57], а для $CH_3CO_2^{\bullet}$ при комнатной температуре он равен $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ с [58].

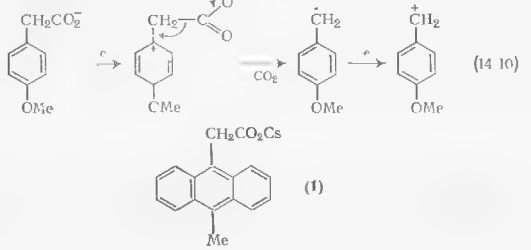
Был рассчитан стандартный потенциал окисления карбоксильной группы; с учетом быстрого декарбоксилирования было найдено, что он равен $\approx +1{,}4$ В (НВЭ) [18]. Эти расчеты вызвали сомнение, так как не принималась во внимание хемосорбция [59]. Особенно интересен тот факт, что в присутствии катион-радикала трис(*п*-бромфенил)амина происходит быстрый гомогенный перенос электрона с сопутствующим декарбоксилированием [60]. Сам катион-радикал генерируется при $+1{,}3$ В (отн. НВЭ) (уравнение 14.9). Однако продукты этой реакции разнообразны. Некоторые из них образуются в результате раз-



рыва цепи, и не вполне ясно, насколько эта реакция аналогична реакции Кольбе.

$$(n\text{-}BrC_6H_4)_3N \underset{}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} (n\text{-}BrC_6H_4)_3N^{+\bullet} \xrightarrow[-CO_2;\ -(n\text{-}BrC_6H_4)_3N]{+\,RCO_2^-} \overset{\bullet}{R} \longrightarrow \text{Продукты} \qquad (14.9)$$

Обнаружено окислительное декарбоксилирование, включающее перенос электрона не от карбоксилатной группы, названное «псевдореакцией Кольбе» [45, 46] (уравнение 14.10). В дальнейшем эта реакция была исследована подробнее [61]. Вольтамперометрия цезиевой соли (**1**) показала, что в ацетонитриле происходит необратимое окисление при 0,46 В (отн. нас. КЭ), а окисление при 0,7 В (отн. нас. КЭ) в растворе MeOH — ТГФ дает смесь продуктов сочетания реакции Кольбе (30 %) и метиловый эфир (40 %).




(14.10)

(1)

### 14.2.3. Стереохимия и адсорбция

В течение длительного времени считали, что на стереохимию реакции Кольбе с соответствующим образом замещенными карбоксилатами должна влиять адсорбция радикалов на аноде. Позднее было показано, что это справедливо только отчасти. Положение в случае насыщенных хиральных карбоксилатов поясняет схема (14.11). Если радикалы не покидают поверхности анода и вступают на ней в реакцию сочетания, то должен образоваться оптически активный димер. Однако обычно считают, что адсорбция из раствора представляет собой динамический процесс, т. е. радикалы быстро десорбируются и снова адсорбируются, и состояние равновесия между ними определяется свободной энергией адсорбции. Таким образом, механизм быстрой рацемизации существует независимо от того, вступают ли радикалы в реакцию сочетания на поверхности. Вследствие этого из результатов экспериментов нельзя сделать определенных заключений. Однако, если димер получается с сохранением конфигурации радикалов, это доказывает, что реакция сочетания

десорбции.

$$\begin{array}{l} R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R\ (\textit{рац.}) \\ \downarrow\uparrow \\ R^* + R^* \longrightarrow R^*{-}R^*(\text{опт. акт.}) \end{array} \qquad (14.11)$$

анод

Первые опыты, например с оптически активным 2-метилбутиратом [62], принесли лишь частичный успех; насколько возможно было установить, продукт был оптически неактивен, но так как удельное вращение оптически чистого продукта было неизвестно, то точную степень рацемизации измерить было невозможно. Неопределенность была изящно устранена путем анодного сочетания карбоксилатов **(2)** и **(2а)**, а также **(3)** и **(2а)**. Продукты образуются с хорошим выходом и могут быть разделены; в каждом случае степень рацемизации $\geqslant 99{,}9\ \%$ [63, 64].

$$\underset{(2)}{Et\overset{*}{C}H(Me)CO_2^-} \qquad \underset{(2a)}{MeO_2CCH_2CO_2^-} \qquad \underset{(3)}{C_6H_{13}\overset{*}{C}H(Me)CO^-}$$

В случае адсорбции следует ожидать, что промежуточно образовавшиеся радикалы должны быть стабилизированы, а это в соответствии с постулатом Хэммонда приведет к переходному состоянию реакции рекомбинации радикалов, сходному с продуктом. Рекомбинация свободных радикалов протекает крайне экзотермично, а низкая энергия активации связана главным образом с энергией диффузии. Рекомбинация адсорбированных радикалов должна иметь более высокую энергию активации, более выраженное переходное состояние и, следовательно, на нее должны влиять стерические факторы. Рекомбинация «свободных» радикалов должна протекать случайным образом. Эти представления отражены на рис. 14.2. Чувствительный тест на роль адсорбции состоит в измерении стереохимического выхода продуктов реакции сочетания при анодном окислении карбоксилатов (4)—(8), имеющих различные конформации [40, 65]. В по-

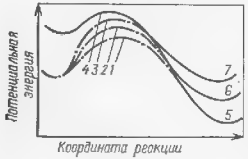
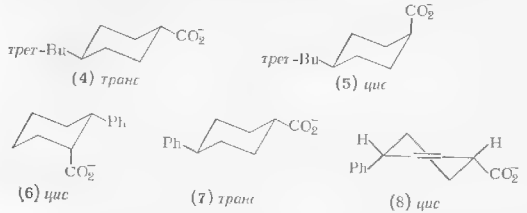



Рис. 14.2. Зависимость потенциальной энергии от координаты реакции превращения адсорбированных (кривые *1—3*) и «свободных» радикалов (кривая *4*) в продукты электросинтеза Кольбе (кривые *5—7*), соответствующие диэкваториальному, диаксиальному или аксиально-экваториальному изомеру)



высокой точностью; полученные результаты однозначно указывают на то, что в случае насыщенных субстратов продукты сочетания образуются случайным образом (это же верно и для перекрестного сочетания), т. е. энергия адсорбции радикалов мала. Для *цис*-2-фенилциклогексанкарбоксилата **(6)** и *цис*-4-фенилциклогексенилкарбоксилата (8) наблюдается некоторое отклонение от случайного сочетания, и можно допустить, что ненасыщенность молекулы способствует адсорбируемости. Однако главный эффект ненасыщенности системы состоит в том, что становится возможным двухэлектронный перенос с образованием промежуточных ионов карбения.




(4) *транс* (5) *цис* (6) *цис* (7) *транс* (8) *цис*

Склонность β,γ-ненасыщенных карбоксилатов давать продукты двухэлектронного окисления настолько ярко выражена, что долгое время считали, что подобного рода субстраты не дают продуктов димеризации по реакции Кольбе. Однако в 1965 г. было показано [66], что как из *цис*-, так и из *транс*-изомеров гексен-3-овой и октен-3-овой кислот могут быть получены димерные углеводороды с выходами 35—40 %. Заслуживает внимания стереохимия реакции. В полученных димерных продуктах в значительной мере (>90 %) сохраняется стереохимия промежуточных аллильных радикалов. Эпимеризация наблюдается только при подщелачивании электролита. Типичные продукты, образующиеся в этой системе, показаны в уравнении (14.12) (суммарный выход димеров составил ≈35 %).

$$EtCH{=}CHCH_2CO_2H \xrightarrow[MeOH]{Pt\text{-анод}} \underset{(45\ \%)}{EtCH{-}CHCH_2CH(Et)CH{=}CH_2} +$$

$$+ \underset{(42\ \%)}{(EtCH{-}CHCH_2{-})_2} + \underset{(13\ \%)}{CH_2{=}CHCH(Et)CH(Et)CH{-}CH_2} \qquad (14.12)$$

### 14.2.4. Двухэлектронное окисление

Заключение о том, что в основном протекает двухэлектронное окисление, обычно делают на основании, во-первых относительно большого количества олефиновых продуктов (диспропорционирование радикалов требует равных количеств алканов

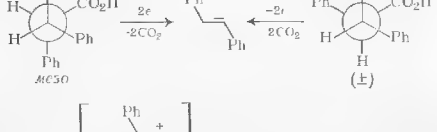
(спирты, сложные эфиры, простые эфиры или амиды в случае растворителя с нитрильной группой) и, в-третьих, образования продуктов перегруппировки (уравнения 14.13—14.16 [36, 67—69]). Третий критерий наиболее определенно диагностирует наличие двухэлектронного окисления, поскольку до сих пор перегруппировка алкильных радикалов не была обнаружена.

$$Me_3CCO_2^- \xrightarrow[-CO_2]{-2e} Me_3C^+ \xrightarrow[H_2O]{MeCN} Me_3CNHCOMe \qquad (14.13)$$

$$Me(CH_2)_2CO_2H \longrightarrow \underset{(14\ \%)}{Димер} + \underset{(53\ \%)}{MeCH{=}CH_2} \qquad (14.14)$$

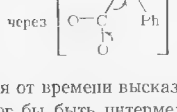
$$Me_3CCH(Me)CO_2H \xrightarrow[-CO_2]{-2e} Me_3\overset{+}{C}CHMe \longrightarrow Me_2\overset{+}{C}CHMe_2 \qquad (14.15)$$

Побочные продукты — Основные продукты

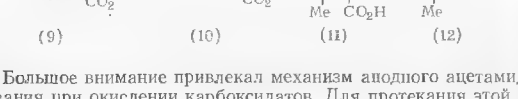



(14.16)

через




Время от времени высказывались предположения, что катион $RCO_2^+$ мог бы быть интермедиатом при образовании продуктов, ведущих свое происхождение от иона карбения [43, 47]. Это заключение было сделано на основании небольшой разницы в соотношениях эпимерных продуктов при двухэлектронном окислении кислот **(9)**—**(12)**. Однако различия малы и полученные данные не подтверждают значительного вклада интермедиата $RCO_2^+$.

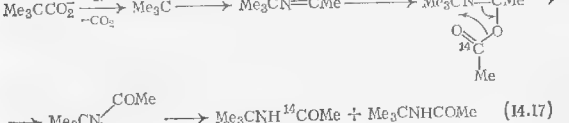


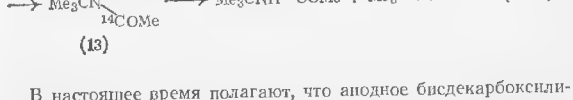

(9) (10) (11) (12)

Большое внимание привлекал механизм анодного ацетамидирования при окислении карбоксилатов. Для протекания этой ре-



акции необходимо высокое (вплоть до 20 %), прежде чем станет заметной конкурирующая реакция образования спиртов [70]. Это позволяет предположить, что быстрая реакция происходит около анода, т. е. в той области, где состав раствора иной, чем в объеме. В результате этого непосредственно у анода должен быть избыток карбоксилат-ионов, которые сами являются мощными нуклеофилами, и поэтому удивительно, что в качестве основных продуктов не возникают сложные эфиры. Эти факты можно объяснить с помощью механизма, приведенного в уравнении (14.17). Было показано [37], что в этом случае 40 % молекул $Me_3CNHCOMe$ имели метку; это означает, что по крайней мере на 80 % реакция протекает через интермедиат **(13)**.

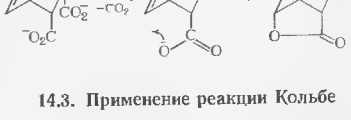



(14.17)

**(13)**

В настоящее время полагают, что анодное бисдекарбоксилирование (см. уравнение 14.16) является двухэлектронным окислением. В этом случае стереохимический выход [69] лучше согласуется со ступенчатой реакцией, чем с согласованным одноэлектронным окислением обеих карбоксильных групп. Перегруппировка и внутримолекулярное замещение являются типичными гомогенными реакциями катионов (уравнение 14.18) [71].




(14.18)

## 14.3. Применение реакции Кольбе

### 14.3.1. Реакция сочетания радикалов

Препаративное использование реакции сочетания освещено в нескольких превосходных обзорах [2, 4, 5, 12, 91], поэтому в данном разделе рассмотрены только наиболее важные особенности этой реакции. Как правило, выход продуктов сочетания

ксилата, поскольку именно в этом положении заместители могут оказывать сильное влияние на потенциал ионизации промежуточного радикала, а следовательно, на его способность к дальнейшему окислению (см. разд. 14.2.1). Заместители, расположенные дальше от карбоксильной группы, обычно не оказывают отрицательного влияния на реакцию сочетания. Попытка обобщения влияния заместителей в α-положении на реакцию сочетания по Кольбе представлена в табл. 14.2; реакции обычно проводили в условиях, благоприятствующих сочетанию (слабокислая среда, платиновый анод, в большинстве случаев в качестве растворителя использовали MeOH или ДМФА). Как видно из данных, приведенных в табл. 14.2, при наличии заместителей, стабилизирующих ионы карбения вследствие электронодонорного влияния (индуктивный или мезомерный эффект), прослеживается тенденция к протеканию реакции сочетания с низкими

*Таблица 14.2. Выходы продуктов сочетания из α-замещенных карбоксилатов $RR'R''C{-}CO_2^-$*

| R | R′ | R″ | Выход, %[а] | Литература |
|---|---|---|---|---|
| H | H | H | 93 | [4, 5] |
| Alk | H | H | 30—90 | [4, 5] |
| Alk | Alk | H | 0—8 | [4] |
| Alk | Alk | Alk | 0 | [4] |
| $-(CH_2)_n-$ | | H | 0—30 | [4, 31, 72, 74], ср. [23] |
| Ph[б] | H | H | 55—59 | [74] |
| Ph | Ph | H | 0; 8; 36 | [30, 31, 75] |
| Ph | Ph | Ph | 0 | [74, 76] |
| 2,4,6-$(Alk)_3C_6H_2$ | H | H | 30—45 | [31] |
| 4-$O_2NC_6H_4$ | H | H | 33 | [77] |
| 2-$O_2NC_6H_4$ | H | H | 0 | [77] |
| 4-$MeOC_6H_4$ | H | H | 0; 11 | [78, 79] |
| EtCH=CH | H | H | 35—40 | [66] |
| F, Br, Cl или I | H | H | 0 | [5, 80] |
| F | F | F | 93 | [15] |
| HO, $NH_2$ | H | H | 0 | [4, 5] |
| RCONH | H | H | < 15 | [81] |
| ArO | H | H | 8—45 | [82, 83] |
| AlkO | H | H | 0 | [5, 84] |
| AlkO | Ph | H | 0 | [5, 84] |
| Alk | $EtO_2C$[в] | H | 20—85 | [85, 86] |
| Alk | Alk | $EtO_2C$[в] | 15—35 | [85, 87] |
| | Алкилиден | $EtO_2C$[в] | 10—25 | [85, 88] |
| Alk | CN | H, Alk | 30—60 | [89] |
| Alk | $CONH_2$ | H, Alk | 5—55 | [90] |

[а] Из расчета на исходное вещество. [б] Детальные расчеты при окислении арилацетатов см. [46]. [в] Реакцию сочетания моноэфиров часто называют реакцией Брауна — Уокера



выходами. Наоборот, электронодонорные заместители благоприятно влияют на выход продуктов сочетания. Особенно важны реакции перекрестного сочетания с участием моноэфиров.

Поскольку относительные концентрации различных радикалов приблизительно пропорциональны концентрациям соответствующих карбоксилатов, конверсия $RCO_2^-$ в R—R′ облегчается при высоких концентрациях $R'CO_2H$. Это было подтверждено при изучении реакции перекрестного сочетания монометиладипината (A) и гексановой кислоты (B) [92]; выход продуктов сочетания зависит от применяемого растворителя и соотношения концентрации кислот A и B:

| [A] : [B] | В MeOH | В 50%-м MeOH (водн.) |
|---|---|---|
| 1 : 1 | 36 | 12 |
| 1 : 2 | 49 | 39 |
| 1 : 6 | 58 | 48 |

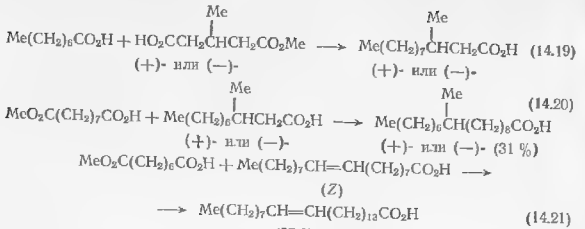
На практике для перекрестного сочетания обычно лучше всего выбрать компоненты с различной молекулярной массой; это позволяет удалять побочные продукты, образовавшиеся в результате симметричного сочетания, с помощью перегонки или кристаллизации.

Несмотря на то что для протекания реакции сочетания Кольбе необходим платиновый анод, она нашла успешное применение в крупномасштабном производстве. Например, в дисковом батарейном электролизере с биполярными электродами из графита или титана, покрытых платиной, диметилсебацинат получают из метилводородадипината [93] на опытной установке производительностью 100 т/год*. Именно эта реакция досконально изучалась ранее [94—97] (см. гл. 30).

Реакция сочетания Кольбе нашла широкое применение в синтезе природных продуктов. Применение простых оптически активных промежуточных соединений, в которых оптическая активность обусловлена хиральностью β-углеродного атома или углеродного атома, расположенного еще дальше от карбоксильной группы, позволяет без труда проводить стереоспецифические синтезы. Конфигурация двойной связи, расположенной в положении 4 или далее от карбоксильной группы, сохраняется при реакции сочетания. Таким образом, возможны синтезы кислот с длинными разветвленными цепями, гидроксикислот (при реакции сочетания желательно защитить ацетилированием гидроксигруппу), ненасыщенных кислот и циклических соединений с известной конфигурацией (см., например, уравнения 14.19—14.22). Особенно важным применением реакции Кольбе является синтез бревикомина [98] (уравнение 14.23) и диспалюра [99

* Еще более крупное промышленное производство существует в СССР с 1973 г. (см.: Прогресс электрохимии органических соединений. Электросинтез мономеров. М.: Наука, 1980. С. 9, 44. — *Прим. ред*

некоторых насекомых.



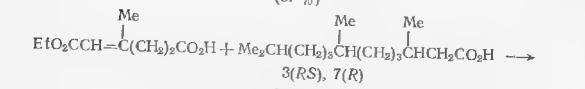
(14.19)



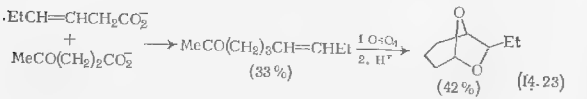
(14.20)



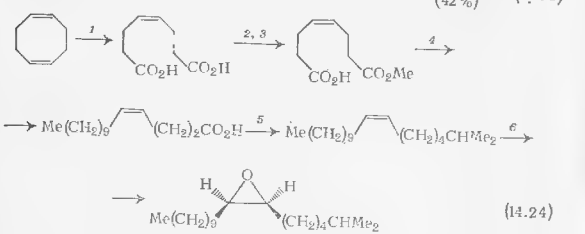
(14.21)



(14.22)



(14.23)



(14.24)

*1*—$O_3$, реагент Джонса; *2*—MeOH, $H^+$; *3*—MeOH, KOH; $H^+$;

*4*—$Me(CH_2)_7CO_2H$; перекрестный синтез Кольбе (43%); *5*—

$Me_2CH(CH_2)_2CO_2H$; перекрестный синтез Кольбе; *6*—*м*-$ClC_6H_4CO_3H$

С помощью реакции Кольбе получены также замещенные янтарные кислоты и их производные [85, 90], эфиры триалкилуксусных кислот [100], α,ω-диагалогениды [44, 101, 102], α,ω-динитрилы [103], α,α′-диаминопробковая кислота [104], эфиры



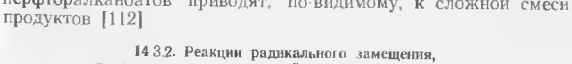
оксокислот [105, 106], метилкетоны [107], α,ω-диамины [108, 109] и α,α,α′,α′-тетраметиладипиновая кислота и ее производные [42]. Реакция Кольбе не дает хороших результатов в случае карбоксилатов с короткой цепью, однако она хорошо протекает в случае низкомолекулярных перфторированных карбоксилатов [15, 109—117]. Попытки перекрестного синтеза алканоатов и перфторалканоатов приводят, по-видимому, к сложной смеси продуктов [112].

### 14.3.2. Реакции радикального замещения, присоединения и аддитивной димеризации радикалов

Замещение радикалами, анодно генерированными из карбоксилатов, относительно неэффективно. Одно время считали, что ацилирование представляет собой реакцию замещения ацилоксильными радикалами, но теперь известно, что эта реакция протекает путем окисления ароматического субстрата. Единственные надежно установленные случаи атаки радикалов наблюдаются только тогда, когда субстратом служат ароматические соединения, устойчивые к анодному окислению. Выходы обычно низкие (< 15%); распределение соответствующих изомеров аналогично распределению, найденному для реакции замещения радикалами, генерированными термическим разложением пероксидов. В случае анодного трифторметилирования пиридина электрофильная природа трифторметильного радикала проявилась [113] в заметном предпочтении замещения в β-положение.

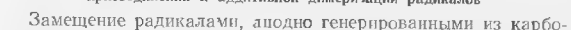
Одним из первых примеров радикального замещения с использованием анодно генерированных радикалов было образование тринитро-*м*-ксилола (выход 9%) при электролизе смеси ацетата натрия с уксусной кислотой в присутствии тринитротолуола [114]. Позднее использовали другие субстраты в таких реакциях, как арилирование [115] и алкилирование [113, 116] пиридина, метилирование нитробензола [117] и ароматических углеводородов [35, 118]; описан процесс внутримолекулярного алкилирования [119].

Интересные реакции присоединения и аддитивной димеризации [120, 121] протекают с анодно генерированными радикалами и 1,3-диенами. Примером может служить реакция метильных радикалов, генерированных в процессе электролиза ацетатионов в смеси метанол — уксусная кислота, с бутадиеном (уравнения 14.25—14.27). Бо́льшую часть фракции диеновых углеводородов $C_{10}$ составляет декадиен-3,7. Разветвленные изомеры образуются в небольших количествах.



(14.25)

(14.26)



(14.27)

Интересно, что реакция присоединения, по-видимому, стерео специфична [121], так как из бутадиена образуется *транс*-алкен, а из изопрена — *цис*-алкен. При электролизе метанольного раствора этилоксалата калия [120] генерируются этоксикарбонильные радикалы, которые вступают с бутадиеном в реакцию аддитивной димеризации с образованием диэтилдекадиен-3,7-диоата-1,10. Аналогично реагируют трифторметильные радикалы, образовавшиеся из трифторацетата [120, 122]. Значительное внимание уделялось электроокислению монометиладипината в присутствии бутадиена [123, 124], по-видимому, в связи с привлекательностью этого процесса для промышленности. Суммарный выход диэфиров (**14**) и (**15**) составил 55 %

$$MeO_2C(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_5CO_2Me$$

**(14)**

$$MeO_2C(CH_2)_6CH{=}CH(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_5CO_2Me$$

**(15)**

Реакция присоединения радикалов может быть использована для инициирования полимеризации соответствующих мономеров, присутствующих в подвергающейся электролизу смеси. Стирол, акрилонитрил, винилацетат, метилметакрилат, винилхлорид и акриловая кислота полимеризуются при быстром перемешивании во время электролиза водного раствора ацетата калия [125, 127], причем процесс полимеризации инициируется анодной реакцией. Было показано, что если полимеризация инициируется путем окисления $^{14}CH_3CO_2^-$, то $^{14}C$ входит в состав полимера [126]; полимеризация идет только в анодном пространстве ячейки с диафрагмой.

### 14.3.3. Реакции двухэлектронного окисления

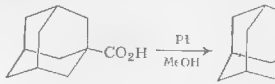
В некоторых случаях, когда элиминирование или перегруппировка электрохимически генерированного катиона затруднены или же когда катион очень устойчив, уменьшается число образующихся побочных продуктов. В связи с этим двухэлектронное окисление карбоксилатов в присутствии нуклеофила или в нуклеофильном растворителе может найти применение в препаративном электролизе (уравнение 14.28).

$$RCO_2^- \xrightarrow{-e,\ -CO_2,\ e} R^+ \xrightarrow{Nu^-} RNu \qquad (14.28)$$

Подобный подход привел к успеху при получении адамантиловых [128], дифенилметиловых и тритиловых простых эфиров [73, 129] из карбоксилатов. Окисление арилуксусной кислоты в метаноле приводит первоначально к метиловым эфирам, но в зависимости от природы арильной группы при последующем окислении могут образовываться с хорошими выходами ароматические альдегиды [45, 46, 79]. Дизамещенная малоновая кислота на платиновом аноде (количество электричества 2 F/моль) дает кетоны с хорошим выходом (> 50 %) [130].

Захват нуклеофильными растворителями стабилизированных ионов карбения лежит в основе прямых экспериментально простых методов получения смешанных ацеталей [131], а также альдегидов и ацеталей при окислении α-фенилтио- или α-бензилтиокарбоновых кислот [132, 133]. Аналогичным образом α-алкоксилирование и α-ацетоксилирование аминов и амидов может быть осуществлено путем анодного окисления α-аминокислот [81, 134] в подходящих растворителях. Анодное метоксилирование моноэфира карбамоиласпарагиновой кислоты (см. уравнение 14.31) представляет собой ключевую стадию синтеза урацила [135], протекающего с высоким выходом (> 90 %). Конверсия α-оксокислот в их метиловые эфиры (выход 70—80 %) при анодном окислении в метаноле, возможно, также протекает по двухэлектронному окислению [136]. Превращение кислот в *N*-алкилацетамиды уже обсуждалась в разд. 14.3.4; эту реакцию можно рассматривать как альтернативу реакции Риттера, если требуемый алкен недоступен или же содержит функциональные группы, чувствительные к сильной кислоте [36].

Примеры многих реакций, перечисленных выше, демонстрируют уравнения (14.29—14.34)




(50 %) (14.29)

$$ArCH_2CO_2H \xrightarrow[MeOH]{P} [ArCH_2OMe] \xrightarrow[MeOH]{Pt} ArCH(OMe)_2 \qquad (14.30)$$

$$ArCH(OMe)_2 \xrightarrow{H_3O^+} ArCHO \qquad ArCH(OMe)_2 \xrightarrow{MeOH} ArC(OMe)_3$$

$$PhCH(OEt)CO_2H \xrightarrow[MeOH]{Pt} PhCH(OMe)OEt \qquad (14.31)$$

(71 %)

$$PhCONHCH(Me)CO_2H \xrightarrow[MeOH]{Pt} PhCONHCH(Me)OMe \qquad (14.32)$$

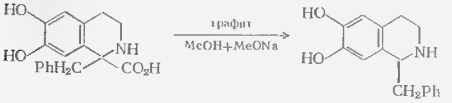
(91 %)

$$RCOCO_2H \xrightarrow[MeOH]{Pt} RCO_2Me\ [82\ \%\ (R = Me);\ 73\ \%\ (R = Et);\ 66\ \%\ (R = n\text{-}Pr)] \qquad (14.33)$$

$$\begin{matrix} Me_2CCO_2Me \\ | \\ Me_2CCO_2H \end{matrix} \xrightarrow[MeCN+H_2O]{Pt} \begin{matrix} Me_2CCO_2Me \\ | \\ Me_2CNHCOMe \end{matrix} \qquad (14.34)$$

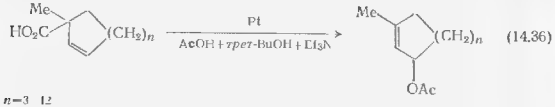
(25 %)

Описано несколько примеров эффективного анодного декарбоксилирования, некоторые особенности механизма которого еще не разгаданы. Например, ряд тетрагидроизохинолинкарбоновых-1 кислот декарбоксилируется [137] на графитовых анодах при аномально низких потенциалах [$\approx$ 0,28 В (отн. нас. КЭ)] (уравнение 14.35). Соблазнительно предположить, что этот случай может быть еще одним примером псевдореакции Кольбе (см. разд. 14.3.2) с первоначальным переносом электрона из ароматического кольца



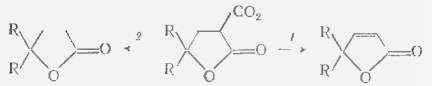

(66 %) (14.35)

Декарбоксилирование с одновременным замещением использовали для введения в циклоалкены кислородсодержащих групп (уравнение 14.36); реакцию проводили на платиновых анодах, в качестве растворителя использовали $MeCO_2H$, *трет*-BuOH и $Et_3N$ [138]. Вызывает недоумение, что замещение в катионе происходит главным образом (> 80 %) у ненасыщенного атома углерода исходной молекулы. Не исключено, что сначала происходит окисление двойной связи, а затем замещение и последующее декарбоксилирование. Трудно также понять переход от эффективного двухэлектронного декарбоксилирования к эффективному и, очевидно, одноэлектронному окислению в случае γ-замещенных параконовых кислот [139] (уравнение 14.37).




(14.36)

$n$=3, 12




(14.37)

(> 80 %) (≈ 80 %)

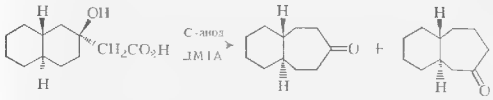
*1* — С-анод; $C_5H_5N + Et_3N + H_2O$; $2F$/моль, *2* — С-анод, MeOH + MeONa

### 14.3.4. Окисление с последующим расширением цикла, фрагментацией и элиминированием

Анодное окисление солей алициклических β-гидроксикарбоновых кислот представляет собой двухэлектронный процесс, приводящий к циклическим кетонам (уравнение 14.38); известно несколько других подобных реакций [9, 140]. Так как исходные

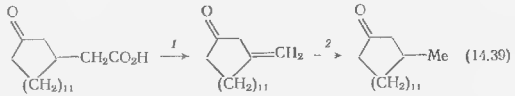


вещества легко доступны благодаря реакции Реформатского с циклическими кетонами, то эта реакция в какой-то мере обещает стать общим методом синтеза кетонов. Однако за исключением простых случаев получены трудно разделимые смеси изомеров



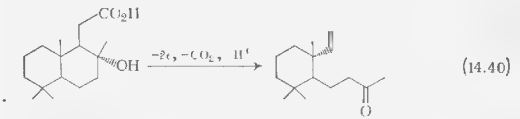

(14.38)

Небольшое значение для синтеза имеет реакция элиминирования в электрохимически генерированных катионах; обычно при этом образуются изомерные алкены, и этот путь конкурирует с замещением. Исключение составляет синтез (±)-мускона (уравнение 14.39) [141]. Возможна также реакция фрагментации с элиминированием (уравнения 14.40, 14.41) [142, 143].

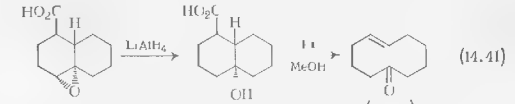



(14.39)

*1* — $-2e$, $-CO_2$, $-H^+$; *2* — $H_2$/Ni




(14.40)



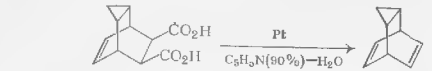

(14.41)

(80 %)

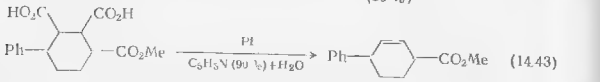
### 14.3.5. Декарбоксилирование дикарбоновых кислот

Как известно, электролиз 1,2-дикарбоновых кислот (см. разд. 14.2.4) дает алкены и алкины [69, 71, 144] (см. уравнения 14.15 и 14.17). Позднее реакция получила широкое применение, были оптимизированы условия ее проведения и в значительной мере выяснен ее механизм. Наилучшие условия: электролит, состоящий из пиридина (90 %), $Et_3N$ и воды; платиновые электроды, умеренная температура ($\approx$10°C); плотность тока $\approx$0,1 А/см². (Подробнее см. [12].)

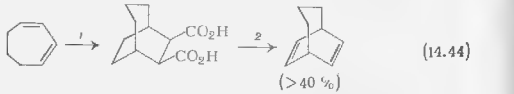
Этот метод бисдекарбоксилирования, возможно, во многих случаях лучше, чем альтернативный метод окисления тетраацетатом свинца. Примеры использования этого метода [65, 71, 145] показаны в уравнениях (14.42) – (14.44).




(35 %) (14.42)

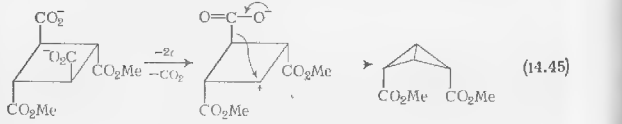



(14.43)




(> 40 %) (14.44)

*1*–малеиновый ангидрид; гидролиз; *2*–Pt-анод, $C_5H_5N(90\ \%)—H_2O$




(14.45)

При синтезе гомобаррелена [71] анодное бисдекарбоксилирование происходит с выходом 36 %, а при использовании тетраацетата свинца выход составляет лишь 3 %. Двухэлектронный механизм – наиболее вероятный путь образования связи углерод – углерод при электролизе [146] циклобутандикарбоновой кислоты (уравнение 14.45).

### Библиографический список


1 Г Fichter, *Organische Elektrochemie*, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1942.
2 S Swann, Jr., in *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger, ed.) 2nd ed., Vol 11, Wiley-Interscience, New York, 1956, p. 385
3 Аллен М. Дж *Электродные процессы в органической химии* /Л Госхимиздат. 1961 180 с
4 B C L Weedon, Q Rev. (London), *6*, 380 (1952)
5 B C L Weedon, Adv. Org. Chem., *1*, 1 (1960)
6 Свадьковская Г. Ф., Войткевич С. А.//Усп. хим. 1960 Т 29 С. 364, Фиошин М. Я.//*Итоги науки. Электрохимия.* М: ВИНИТИ, 1965. С 169
7 C Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, 1957, p. 581
8 C G Overberger and P. Kabasakalian, J. Am Chem Soc., *79*, 3182 (1957),





9 E. J Corey, N L. Bauld, R. T. LaLonde, J Casanova, and E T. Kaiser, ibid., *82*, 2645 (1960).
10 I. Eberson, in *Chemistry of the Carboxyl Group* (S Patai, ed.), Wiley Interscience, London, 1969, Chap. 2
11 N. L. Weinberg and H. R Weinberg Chem Rev., *68*, 449 (1968) Table XVI
12 J H P. Utley, in *Technique of Electroorganic Synthesis* (N L. Weinberg ed.), Wiley-Interscience, New York, 1974, Part 1, Chap 6
13 Фиошин М. Я., Васильев Ю Б.//Докл. АН СССР 1960. Т 134. С. 879
14. T. Dickenson and W F. K. Wynne Jones, Trans Faraday Soc., *58*, 382, 388, 400 (1962)
15 B. E Conway and M Dzieciuch, Can. J Chem., *41*, 21, 38 (1963).
16 A. K Vijh and B E Conway, Z. Anal Chem., *224*, 149, 160 (1967)
17. A. K. Vijh and B. E. Conway, Chem Rev., *67*, 623 (1976)
18. L. Eberson, Acta Chem. Scand., *17*, 2004 (1963)
19 W. J. Koehl. J. Am Chem Soc., *86*, 4686 (1964)
20 W. J. Koehl, J. Org. Chem., *32*, 614 (1967)
21 V. D. Parker, J Chem Soc., Chem Commun., 1164 (1968)
22. J G Traynham and J S Delin, J. Am Chem Soc., *89*, 2139 (1967)
23 S D Ross and M Finkelstein, J Org Chem., *34*, 2923 (1969)
24 L. Eberson and S. Nilsson, Acta Chem. Scand., *22*, 2453 (1968)
25. D L Muck and E R. Wilson, J Electrochem. Soc., *117*, 1358 (1970)
26. A Kunugi, H. Urata, and S Nagaura, Denki Kagaku, 237 (1968); Chem. Abstr., *69*, 82878 (1968)
27. N Sato, T Sekine, and K Sugino, J. Electrochem Soc., *115*, 242 (1968).
28 M. P. J. Brennan and R Brettle, J Chem Soc., Perkin Trans 1, 257 (1973).
29. N Dinh-Nguyen, Acta Chem. Scand., *12*, 585 (1958)
30 M. Finkelstein and R C Petersen, J Org. Chem., *25*, 136 (1960).
31 L Rand and A F. Mohar, ibid., *30*, 3156, 3885 (1965)
32 S D. Ross, M. Finkelstein, and R C Petersen, J. Am Chem Soc., *86*, 2745 (1964)
33. S D Ross, M. Finkelstein, and R C Petersen, J Org Chem., *31*, 128 (1966).
34 S D. Ross, M Finkelstein, and R C Petersen. J Am Chem Soc., *88*, 4657 (1966)
35 L Eberson and K Nyberg, ibid., *88*, 1686 (1966).
36 L Eberson and K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *18*, 1567 (1964)
37. J.-M. Kornprobst, A. Laurent and E Laurent Dieuzeide, Bull Soc. Chim Fr., 3657 (1968); 1490 (1970)
38 E Laurent and M. Thomalla, Tetrahedron Lett., 4411 (1975); Electrochim. Acta, *22*, 531 (1977)
39. G Bodennec, A Laurent, and E. Laurent, Bull. Soc. Chim. Fr., 1691 (1971); E. Laurent and M Thomalla, ibid., 834 (1977), A. Laurent, E Laurent, and M Thomalla, C. R Acad Sci Paris, Ser C, *274*, 1537 (1972), E. Laurent and M. Thomalla, ibid., *282*, 441 (1976); E Laurent and M. Thomalla, Tetrahedron Lett., 4727 (1976)
40 G. E Hawkes, J H. P Utley, and G B Yates, J Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1709 (1976)
41 R. C Petersen, M Finkelstein, and S D Ross, J Org Chem., *32*, 564 (1967).
42 G Cauquis and B. Haemmerle, Bull Soc Chim Fr., 183 (1970)
43 P. G. Gassman and F V Zalar, J Am Chem Soc., *88*, 2252 (1966)
44 R. G. Woolford, Can J Chem., *40*, 1846 (1962), R G Woolford, W. Arbic, and A. Rosser, ibid., *42*, 1788 (1964)
45. J. P. Coleman, J H P. Utley, and B. C. L Weedon, J Chem Soc., Chem. Commun., 438 (1971)
46 J. P. Coleman, R. Lines, J. H. P. Utley, and B C. L Weedon, J Chem Soc., Perkin Trans. 2, 1064 (1974)
47. T. Shono, I. Hishiguchi, S. Yamane, and R Oda, Tetrahedron Lett., 1965 (1969).

48 R I Reed, *Ion Production by Electron Impact*, Academic Press, London 1962
49 F Gutman and L E Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York 1967, pp 669–692
50 J A Van Zorge, J Strating, and H Wynberg, Recl Trav Chim Pays-Bas, *89*, 781 (1970)
51 M Fleischmann, J R Mansfield, and Lord Wynne-Jones, J Electroanal. Chem., *10*, 522 (1965); M Fleischmann and F. Goodridge, Discuss Faraday Soc., *45*, 254 (1968)
52 D F A Koch and R Woods, Electrochim Acta, *13*, 2101 (1968)
53 H W Salzberg, A Barnett, and S Kandler, J Electrochem Soc. *116* 1198 (1969)
54 J. H P Utley, Annu. Rep. Prog Chem., Sect. B, 234 (1968)
55 C. Adams, N. Jacobsen, and J H. P. Utley, J. Chem Soc., Perkin Trans 2, 1071 (1978)
56. J E Dubois and F. Bruno, C. R. Acad Sci., Ser. C, *271*, 791 (1970).
57. P.-O. Samskog, G. Nilsson, and A. Lund, J. Chem. Phys., *68*, 4986 (1978)
58. B. C. Gilbert, R. G. G. Holmes, P. D R. Marshall, and R. O. C. Norman, J. Chem. Res., (S) 172 (1977)
59. B. E. Conway and A. K. Vijh, Electrochim. Acta, *12*, 102 (1967).
60. W. Schmidt and E. Steckhan, J. Electroanal Chem., *89*, 215 (1978)
61. J. P. Coleman and L. Eberson, J. Chem Soc., Chem Commun., 1300 (1971)
62. E. S. Wallis and F. H. Adams, J. Am. Chem Soc., *55*, 3838 (1933).
63. L Eberson, K. Nyberg, R Servin, and I. Wennerbeck, Acta Chem. Scand., *B30*, 186 (1976).
64. L. Eberson, K. Nyberg, and R. Servin, ibid., *B30*, 906 (1976).
65. J. H. P. Utley and G. B. Yates, J Chem Soc., Perkin Trans 2, 395 (1978).
66. R. F. Garwood, C. J. Scott, and B C. L Weedon, J. Chem Soc., Chem Commun., 14 (1965); R. F. Garwood, Naser ud din, C. J. Scott, and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2714 (1973)
67. Брокман К. *Электрохимия органических соединений*: Пер с англ. Л Химтеорет, 1937. 427 с.
68 P. S. Skell and P H. Reichenbacher, J Am. Chem. Soc., *90*, 3436 (1968).
69 E. J. Corey and J. Casanova, ibid., *85*, 165 (1963)
70. L. Eberson and B. Olofsson, Acta Chem Scand., *23*, 2355 (1969).
71. H. H. Westberg and H. J. Dauben, Tetrahedron Lett., 5123 (1968)
72. R Brettle and B Cox, J. Chem. Soc. C, 1227 (1969)
73. T D. Binns, R. Brettle, and B Cox, ibid., 584 (1968)
74 R. P. Linstead, B R. Shephard, and B C. L. Weedon, J Chem Soc., 3624 (1952)
75 A. J. van der Hoek and W T Nauta, Recl Trav. Chim Pays Bas, *61*, 845 (1942)
76 L Rand and A F. Mohar, J Org Chem., *30*, 3156 (1965).
77 B. Wladislaw and A. Giora, J. Chem Soc., 1037 (1964)
78. B Wladislaw and H Viertler, Chem. Ind (London), 39 (1965)
79 B. Wladislaw and H Viertler, J Chem Soc B, 576 (1968)
80 R. G Woolford, J Soong, and W. S Lin, Can J. Chem., *45*. 1837 (1967)
81. R. P. Linstead, B. R Shephard and B C L Weedon, J Chem Soc., 2854 (1951)
82. F. Fichter and K. Kestenholz, Helv Chim Acta, *25*, 785 (1942)
83 F Fichter and H. Stenzel, ibid., *22*, 971 (1939).
84 B Wladislaw and L. M J. Ayres, J Org Chem., *27*. 281 (1962)
85 L. Eberson, Acta Chem Scand., *13* 40 (1959)
86 L. Eberson and B Sandberg, ibid., *20*, 739 (1966)
87. L. Eberson, ibid., *14*, 641 (1960)
88 J M. Conia and J M Denis Tetrahedron Lett., 3545 (1969)
89 L Eberson, J Org. Chem., *27*, 2329 (1962); L. Eberson and S Nilsson, Acta Chem Scand., *22*, 2453 (1968)
90 L Eberson, ibid., *17*, 1196 (1963)
91 H J Schäfer, Chem Phys. Lipids, *24*, 321 (1979).
92 W S Greaves, R. P Linstead, B R. Shephard, S L S Thomas, and B C. L Weedon, J Chem Soc., 3326 (1950).
93 F. Wenisch, H Nohe, H Hannebaum, R. K. Horn, M. Stroezel, and D. Degner, AIChE Symp. Ser., *75*, 14 (1979).
94 Каменева А И., Фиошин М. Я., Итенберг С. М и др Авт. свид СССР, 131751 (1960); Бюлл изобр. № 18 (1960); Chem Abstr, *55*, 5200 (1961)
95 Тюрин Ю М., Веселова М В, Куратова У. А и др//Ж прикл. хим 1962 Т. 35 С. 1082.
96 W. Schwaab and W. Himmmele, Ger. Pat 1,181,688 (1964); Chem Abstr., *62*, 11432 (1965)
97 F Beck, Chem Ing-Tech., *37*, 607 (1965)
98. J Knolle and H J Schäfer, Angew. Chem Int. Ed., *14*, 758 (1975)
99. H Klünenberg and H J. Schäfer, ibid., *17*, 47 (1978)
100. L. Eberson, J Org. Chem., *27*, 3706 (1962)
101 Авруцкая И. А., Фиошин М Я.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967 Т 12. С. 359. Казакова Л. И., Фиошин М. Я., Авруцкая И А.//Ж прикл. хим. 1968 Т. 41. С 1326; Chem. Abstr., *67*, 113194 (1967), *69*, 64097 (1968)
102 K Maruyama and K. Murakami, Nippon Kagaku Zasshi, *89*, 196 (1968), Chem Abstr., *68*, 110809 (1968).
103 J Kamlet, U S Pat. 2,782,157 (1957), Chem. Abstr., *51*, 10564 (1957)
104 K Mori, Nippon Kagaku Zasshi, *82*, 1375 (1961), Chem Abstr., *57*, 14929 (1962)
105 S Motoki and T. Odaka, Nippon Kagaku Zasshi, *77*, 163 (1956), Chem Abstr., *52*, 268 (1968).
106. S Motoki and Y. Yamada, Nippon Kagaku Zasshi, *81*, 665 (1960), Chem Abstr., *56*, 397 (1962).
107 S Motoki and T. Odaka Nippon Kagaku Zasshi, *76*, 930 (1955), Chem Abstr., *51*, 17727 (1957)
108 J. Haufe and F Beck, Abstracts, Meet. Appl Electrochem. Bonn Germany Oct. 6–8, 1969
109 Авруцкая И А., Фиошин М. Я., Громова Е. В//Ж. прикл. хим. 1967 Т. 40. С. 2857; Chem Abstr., *68* 83686 (1968)
110 Левина А И., Соколов С. В., Чечина О. Н и др//Ж. общ. хим 1969 Т. 39 С. 440.
111. R Renaud and D. E. Sullivan, Can. J Chem., *50*, 3084 (1972)
112. R Renaud and D. E. Sullivan, ibid., *51*, 772 (1973)
113 J H P. Utley and R. J. Holman, Electrochim Acta, *21*, 987 (1976).
114 L F. Feiser, R G Clapp, and W H Daudt, J Am Chem Soc, *64*, 2052 (1964).
115. D. H. Hey and P. J. Bunyan, J Chem Soc. 3787 (1960)
116. S Goldschmidt and M. Minsinger, Chem Ber., *87*, 956 (1954)
117 D. R Harvey and R. O C. Norman, J Chem. Soc., 4860 (1964)
118 S D Ross, M Finkelstein, and R C Petersen, J. Am. Chem Soc, *86*, 4139 (1964)
119. P. J. Bunyan and D. H Hey J Chem Soc., 1360 (1962)
120. R V Lindsey, Jr, and M L Petersen, ibid., *81*, 2073 (1959)
121 W B Smith and H Gilde, ibid., *81*, 5325 (1959); *83*, 1355 (1961)
122 R Renaud P J Champagne, and M Savard, Can. J Chem., *57*, 2617 (1979)
123 Фиошин М. Я., Каменева А И., Миркинд Л. А и др//Нефтехимия 1962. Т 2. С 557; Chem Abstr., *58*, 11205 (1963).
124 Фиошин М. Я., Миркинд Л А., Корниенко А. Г.//ЖВХО им Д. И Менделеева. 1964 Т. 9 С. 600. Chem. Abstr., *62*, 4906 (1965)
125 S Goldschmidt and E Stöcki, Chem. Ber., *85*, 630 (1952)
126 W B. Smith and H Gilde, J Am Chem Soc., *82*, 659 (1960)
127 W B Smith and D T. Manning, J Polym Sci., *59*, S45 (1962)
128 Степанов Ф Н., Вакцан В Ф., Гутс С С.//*Синтез природных соединений, их аналогов и фрагментов* М.-Л: Наука, 1965. С. 95

129 A J van der Hoek and W. T Nauta, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *61*, 845 (1942)
130 J. Nokami, T Yamamoto, M Kawada, M Izumi, N. Ochi, and R. Okawara, Tetrahedron Lett, 1047 (1979)
131 B Wladislaw and A M. J Ayres, J Org Chem. *27*, 281 (1962)
132 B Wladislaw, Chem. Ind, 1868 (1962)
133 J. Nokami, M Kawada, R Okawara, S Torii, and H Tanaka, Tetrahedron Lett, 1045 (1979)
134 U. Hess, T. Gross, and R Thiele, Z Chem, *19*, 195 (1979)
135. T. Iwasaki, H Horikawa, K Matsumoto, and M Miyoshi Tetrahedron Lett, 4799 (1978)
136. B Wladislaw and J. P. Zimmerman, J Chem Soc. (B), 290 (1970)
137. J. M. Bobbitt and T. Y Cheung, J Org Chem, *39*, 2486 (1974)
138. S. Torii, T. Inokuchi, K. Mizuguchi, and M. Yamazaki, ibid, *44*, 2303 (1979).
139. S Torii, T. Okamoto, and H Tanaka ibid, *39*, 2486 (1974)
140. L. Rand and S. Rao, ibid, *33*, 2704 (1968)
141. L. Ruzicka and M Stoll, Helv Chim. Acta, *17*, 1308 (1934).
142. E. J Corey and R R Sauers, J Am Chem. Soc., *81*, 1743 (1959)
143. P. S Wharton, G. A. Hiegel, and R. V. Coombs, J. Org. Chem, *28*, 3217 (1963).
144. G. Aarland, J Prakt. Chem, *7*, 142 (1873)
145. A. J Baker, A M. Chalmers, W. W. Flood, D D MacNicol, A B Penrose, and R. A Raphael, J. Chem Soc, Chem. Commun, 166 (1970).
146. A F. Vellturo and G. W. Griffin, J. Org. Chem, *31*, 2241 (1966).

# ГЛАВА 15 ОКИСЛЕНИЕ АМИНОВ

*Р. Лайнс*

Анодное окисление аминов — один из наиболее активно исследуемых процессов в органической электрохимии. Легкость удаления электронов при окислении аминогруппы позволяет использовать для изучения этой реакции количественные электроаналитические методы.

Алифатические амины являлись объектом интенсивного исследования, и для описания всего многообразия их превращений было предложено несколько основных путей реакции. Анодное метоксилирование приводит к замещению при атоме углерода, находящемся в α-положении по отношению к аминогруппе. Механизм этой реакции в настоящее время недостаточно ясен; среди исследователей имеются сторонники как прямого, так и непрямого механизмов

Окисление аминоспиртов при электролизе в кислой среде протекает по гидроксигруппе и приводит с хорошим выходом к аминокислотам, тогда как в щелочной среде окисляется аминогруппа.

В настоящее время с достаточной степенью надежности установлены механизмы анодных реакций многих ароматических аминов. Для некоторых систем четко выяснена связь между структурой и направлением реакции. При анодном окислении ароматических аминов наблюдалось образование стабильных катион-радикалов и дикатионов, для изучения которых были использованы современные инструментальные методы. Анодное окисление амино- и ариламиноэтиленов также сопровождается образованием относительно стабильных катион-радикалов и дикатионов. Существенный вклад в понимание природы этих систем внесли работы последних лет.



## 15.1. Алифатические амины и бензиламины

В последнее время был выполнен ряд исследований, посвященных процессам анодного окисления алифатических аминов и бензиламинов. Сделанные в результате этих исследований выводы относительно механизма таких процессов не всегда находятся в полном согласии друг с другом и, как следствие, механизм некоторых из них все еще остается предметом дискуссии.

### 15.1.1. Первичные амины

Продуктами окисления метиламина, выступающего одновременно в качестве деполяризатора и в качестве растворителя, являются гидрохлорид метиламина, 1,3,5-триметилгексагидро-*син*-триазин (1) и диметилформамид [1] (фоновый электролит — хлорид лития). При этом было установлено, что гидрохлорид метиламина и соединение (1) образуются в результате прямого окисления (уравнения 15.1, 15.2), тогда как диметилформамид возникает только после гидролиза реакционной смеси.

$$3MeNH_2 \xrightarrow{1} CH_2{=}NH + 2Me\overset{+}{N}H_3\ Cl^- \qquad (15.1)$$

$$CH_2{=}NH + MeNH_2 \rightleftarrows H_2NCH_2{-}NHMe \underset{+NH_3}{\overset{-NH_3}{\rightleftarrows}}$$

$$\rightleftarrows CH_2{-}NMe \rightleftarrows {}^1/_3 \underset{(1)}{\begin{matrix} & NMe & \\ MeN & & NMe \end{matrix}} \qquad (15.2)$$

*1* — анодное окисление или окисление хлором, образующимся на аноде из хлорид-иона.

Различия в поведении первичных аминов при низких и высоких анодных потенциалах описывает механизм, предложенный в работе [2]. Первая стадия этого процесса образование катион-радикала (2) является общей для обоих путей реакции (уравнение 15.3). Ключевой же стадией, позволяющей объяснить влияние потенциала электрода, является равновесие между катион-радикалом (2) и радикалом (3)*. Предполагают, что при

* В уравнении (15.3) постулируется *N*-радикальная структура интермедиата (3), в силу чего он должен окисляться труднее, чем исходный амин Более очевидными представляются следующие стадии маршрута *б*

$$(2) \overset{H^+}{\rightleftarrows} R\dot{C}HNH_2 \xrightarrow{-e} R\overset{+}{C}HNH_2 \rightleftarrows RCH{=}\overset{+}{N}H_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} RCHO + NH_3$$

— *Прим. ред*

низких анодных потенциалах происходит необратимый распад катион-радикала (2) с образованием карбкатиона (4), который реагирует с ацетонитрилом, давая полимерные продукты. При более высоких анодных потенциалах радикал (3), по-видимому, далее окисляется до альдегида. *трет*-Бутиламин, не имеющий протонов при атоме углерода в $\alpha$-положении к аминогруппе, не может реагировать по пути *б*. Отмечалось также, что при попытках определить относительный вклад путей *а* и *б* в общий механизм процесса, на основании количественного анализа смеси продуктов, возникают серьезные трудности [2]

$$\overset{+}{R}CH_2 \xrightarrow{MeCN} \text{Полимер}$$

(4)

путь *а* ↑ $\dot{N}H_2$

$$RCH_2{-}NH_2 \xrightarrow[-e]{} RCH_2{-}\overset{+}{\dot{N}}H_2 \rightleftarrows RCH{-}\dot{N}H_2 \qquad (15.3)$$

(2) (3)

путь *б* ↓ $-e$

$$RCHO + NH_3 \xleftarrow[-H^+]{H_2O} RCH{=}\overset{+}{N}H_2$$

Существует ряд причин, по которым описанный механизм нельзя рассматривать как вполне удовлетворительный. Во-первых, совершенно очевидно, что радикал (3) должен окисляться труднее, чем исходное соединение. Во-вторых, более вероятно, что катион (4), если он образуется, будет реагировать не с растворителем, а с исходным соединением, которое является сильным нуклеофилом. И, наконец, в-третьих, реакция катиона (4) с ацетонитрилом должна приводить скорее к образованию стабильных мономерных амидов, чем к полимеру.

Интересный случай изменения механизма был отмечен [3] при электролизе *трет*-бутиламина, когда этот амин был использован одновременно и как растворитель. В этих условиях основным продуктом электролиза являлся 2,2′-диметил-2,2′-азопропан, и не было обнаружено никаких продуктов, которые могли бы образоваться в результате реакции катиона (4).

Для окисления аминов могут быть использованы серебряные электроды. В работе [4] приведено описание результатов электролизов аминосоединений различных классов на серебряных электродах и дано сравнение с результатами химического окисления комплексами двухвалентного серебра.

### 15.1.2. Третичные амины

Катион-радикалы алифатнческих аминов, как правило, нестабильны и быстро подвергаются последующим реакциям,



вследствие чего обратимое образование этих частиц наблюдать довольно трудно. Для установления влияния структуры на обратимость процесса окисления ряда третичных аминов (в основном каркасной структуры), содержащих от одного до четырех атомов азота, применяли метод циклической вольтамперометрии с высокой скоростью развертки потенциала [5]. При интерпретации полученных результатов основывались на наличии взаимодействия неподеленных пар атомов азота катион-радикалов с $\sigma$-связями C—C. Аналогичное вольтамперометрическое исследование [6] было выполнено для ряда третичных замещенных аминов в щелочном водно-метанольном растворе, где образующийся первоначально катион-радикал депротонируется, давая соответствующий радикал. В данной работе было изучено влияние заместителей на стабильность этого радикала.

Анодное окисление триэтиламина в диметилсульфоксиде [7] или ацетонитриле [8] протекает с потреблением электричества в количестве 1 $F$/моль и сопровождается образованием солн амина. Предполагают, что первой стадией процесса является образование катион-радикала (5), который реагирует с растворителем (SH) (диметилсульфоксид или ацетонитрил), давая соответственно радикалы $\cdot CH_2S(O)Me$ и $\cdot CH_2CN$ (уравнение 15.4). Однако продуктов, указывающих на взаимодействие с растворителем, зафиксировать не удалось.

$$Et_3N \xrightarrow{-e} Et_3\overset{+}{N}\cdot \xrightarrow{SH} Et_3\overset{+}{N}H + S\cdot \qquad (15.4)$$

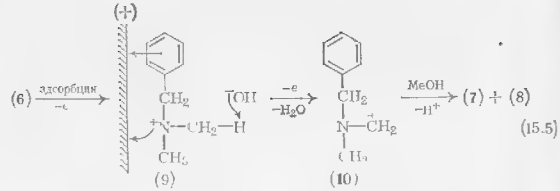
(5)

### 15.1.3. Бензиламины

Исходя из *о*-нитробензиламинов $o\text{-}O_2NC_6H_4CH_2NHR$ (R = H, Me, Ph, COMe) был осуществлен [9] синтез индазолов. Указанные амины сначала восстанавливали на ртутном катоде до соответствующих гидроксиламинов, окисление которых в той же самой ячейке приводило к образованию индазолов через промежуточное нитросоединение.

Установлено [10], что электролиз *N*,*N*-диметилбензиламина (6) в метанольных растворах, содержащих KOH, дает метоксиметиламин (7) и метоксибензиламин (8) в соотношении 4 : 1. Полученные результаты объясняли адсорбцией (6) на аноде, которая протекает таким образом, что бензильные атомы водорода становятся менее доступны для атаки метоксид-ионов, чем атомы водорода метильной группы (уравнение 15.5)

$PhCH_2NMe_2$ (6) $\quad PhCH(CH_2OMe)NMe$ (7) $\quad PhCH(OMe)NMe_2$ (8)



(15.5)

Однако этот механизм был подвергнут критике, поскольку не удалось обнаружить [11] образования заметных количеств соединений (7) и (8) в процессе электролиза в 1 *M* KOH при потенциалах +1,0—+1,25 В (отн. $Ag/Ag^+$) после потребления электричества в количестве 3—5 *F*/моль. В то же время при использовании в качестве электролита MeOK метоксилированные соединения были получены с выходом 5—10 %. В связи с этим был предложен непрямой механизм, включающий стадию образования метоксильных радикалов, отрывающих атомы водорода от исходного соединения.

Образование метоксилированных продуктов при использовании в качестве электролита KOH отмечено также в работе [12]. Было показано, что после электролиза при потенциалах ниже +1,0 В (отн. нас. КЭ) количество исходного вещества в реакционной массе не изменялось, тогда как при более положительных потенциалах происходило образование соединений (7) и (8) с выходом по току $\approx 50$ %.

В дальнейшем изучение окисления *N,N*-диметилбензиламина в метаноле было продолжено [13], причем в качестве фонового электролита наряду с KOH использовали тетра-*н*-бутиламмоний-тетрафторборат (ТБАФ). Был сделан вывод, что основным путем реакции является прямое окисление амина по механизму *ECE*. При этом относительный вклад реакций по метильной или бензильной группе зависит от природы основания. Распределение заряда в катион-радикале амина, рассчитанное методом INDO, позволяет сделать вывод, что реакционная способность атомов водорода метильной группы приблизительно вдвое превосходит реакционную способность бензильных атомов водорода, вследствие чего соотношение вероятностей атаки по метильной и бензильной группам составляет 6 : 1. На практике это соотношение близко к 4 : 1 в случае сильного основания (KOH), но использование в качестве основания амина (электролит—ТБАФ) способствует протеканию реакции по метильной группе, и соотношение становится равным 10 : 1.

Предполагали также [14], что различия в реакционной способности метильной и бензильной групп могут быть обусловлены эффектом гомоконъюгации между ароматическим кольцом и



атомом азота в катион-радикале *N,N*-диметилбензиламина. Возникающая при этом в катион-радикале делокализация заряда будет в большей степени дезактивировать не метильную, а бензильную группу, которая обычно более реакционноспособна.

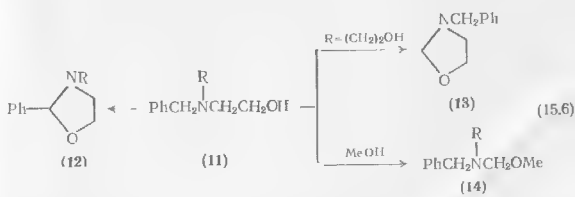
### 15.2. Аминоспирты

Показано, что окисление аминоспиртов может служить хорошим методом синтеза аминокислот. Поскольку протонированные амины окисляются труднее, чем водный электролит, то вполне вероятно, что эта реакция протекает по непрямому механизму. Однако в нейтральном и щелочном растворах процесс окисления скорее всего включает стадию прямого разряда исходного соединения.

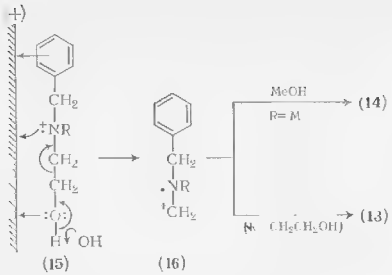
**Окисление в кислых средах.** При электролизе аминоспиртов в водном растворе серной кислоты на платиновом аноде и аноде из диоксида свинца с удовлетворительными выходами были получены соответствующие аминокислоты [15, 16]. Так, например, при электролизе этаноламина образуется глицин (выход 39—66 %). Окисление 2-аминопропанола приводит к α-аланину (39—45 %), 3-аминопропанола — к β-аланину (64—80 %), 2-аминобутанола-к α-аминомасляной кислоте (49 %) и 5-аминопентанола — к α-аминовалериановой кислоте (31—59 %).

Описано [17] также каталитическое окисление аминоспиртов до кислот с использованием анодно генерируемого $Cr_2O_7^{-2}$.

**Окисление в щелочных средах.** Анодное окисление *N*-алкил-*N*-бензилэтаноламинов (**11**) может приводить к смеси 2-фенил- и 3-бензилоксазолидинов [10]; в тех случаях, когда окисление проводят в метаноле, идет конкурирующая реакция *O*-метилирования (уравнения 15.6, 15.7). Предложенный механизм включает стадию синхронного переноса электрона от катион-радикала адсорбированного *N*-алкил-*N*-бензилэтаноламина (**15**) на анод и отщепление формальдегида и протона. Если R — метил, то образовавшийся катион (**16**) реагирует с метанолом, давая соединение (**14**; R = Me); если же R = гидроксиэтил, то происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 3-бензилоксазолидина (**13**).



(15.6)




(15.7)

## 15.3. Аминокислоты

В 30-х годах было проведено [18] обширное исследование электролиза аминокислот в водных кислых средах. Полная информация об использовании при этом исходных веществах и образовавшихся продуктах приведена в работе [19], поэтому мы ограничимся лишь несколькими характерными примерами.

Уже в первых работах [20], посвященных электрохимическому окислению аминокислот, отмечалось образование некоторого количества альдегида наряду с продуктами его дальнейшего окисления (уравнение 15.8). В дальнейшем было установлено, что альдегид может быть удален в процессе его образования, если проводить реакцию при повышенной температуре и барботировать через электролит воздух. Так, например, из валина получен изомасляный альдегид (43 %) и изомасляная кислота (27,5 %), из лейцина — изовалериановый альдегид (53—56 %) и изовалериановая кислота (20—22 %)

$$RCH(NH_2)CO_2H \longrightarrow RCHO \longrightarrow RCO_2H \qquad (15.8)$$

В более поздних исследованиях [21] процесса окисления α-аминокислот в щелочном растворе основное внимание было уделено влиянию материала электрода на направление реакции. В частности, установлено, что при использовании медных электродов единственным продуктом электролиза является нитрил с меньшим числом атомов углерода, тогда как на серебряном электроде наряду с ним образуется и соответствующий альдегид (уравнение 15.9).

$$RCH(NH_2)CO_2^- \xrightarrow[-H^+]{-2e} RCH{=}NH \xrightarrow[\text{быстро}]{2e\ 2H^+} RCN \qquad (15.9)$$

$$\text{медленно} \downarrow +H_2O$$

$$RCHO$$



## 15.4. Ароматические амины

Ароматические амины легко окисляются и хорошо растворяются в воде, поэтому их неоднократно использовали при изучении процессов анодного окисления. Кроме того, некоторые из представителей данного класса веществ, например аминофенолы, служили модельными соединениями при проверке многих методов и концепций современной электроаналитической химии. Число опубликованных работ, посвященных изучению этих соединений, чрезвычайно велико, поэтому в данном разделе рассмотрены только работы последних лет. (Исчерпывающий обзор литературы по данному вопросу, охватывающий и более старые работы, см. [19].)

### 15.4.1. Фенилзамещенные амины

**Первичные ароматические амины (анилины).** Первое исследование процесса окисления ариламинов современными электрохимическими методами посвящено окислению анилина на платиновом аноде в водной серной кислоте [21]. Продукту этой реакции была приписана структура октамера — эмеральдина. Было показано, что промежуточным продуктом окисления анилина может являться *n*-аминодифениламин (**17**); предполагают, что эмеральдин образуется в результате последовательной димеризации по типу «голова — хвост» (уравнения 15.10, 15.11). Однако в водных щелочных растворах (1 н. KOH) образуется не эмеральдин, а полимер хиноидной структуры [22]

$$2Ph{-}NH_2 \xrightarrow[2H^+]{-2e} Ph{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 \qquad (15.10)$$

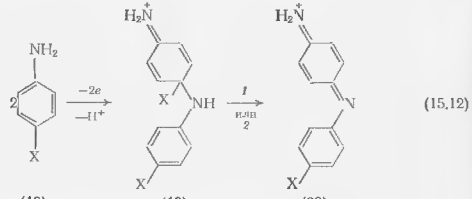
(17)

$$2(17) \xrightarrow[2H^+]{4e} \text{тетрамер} \xrightarrow{-2e\ 2H^+} \text{Тетрамер (окисл.)} \xrightarrow[2H^+]{-2e} \text{Октамер (эмеральдин)} \qquad (15.11)$$

Кинетика и механизм окисления анилина были исследованы методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в водных растворах в интервале pH 1—7 [23] и методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде с кольцом [24].

В ходе дальнейшего изучения [25] анодного окисления *пара*-замещенных анилинов (**18**) в водных средах была обнаружена интересная реакция сочетания, включающая отщепление заместителя в *пара*-положении и приводящая к образованию 4′-замещенных 4-аминодифениламинов (уравнение 15.12). Предполагают, что первая стадия (**18**) → (**19**) является общей для всех исследованных веществ и заключается либо в сочетании катион-радикалов, либо в нуклеофильной атаке исходным соединением

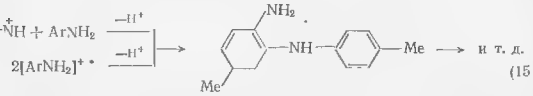
промежуточного продукта окисления. Механизм второй стадии (19)→(20), как установлено, зависит от природы заместителя X. Этот заместитель может отщепляться или в виде аниона, в результате чего общий процесс окисления становится одноэлектронным, или в виде катиона (либо другой окисленной формы); в последнем случае общий процесс окисления будет двухэлектронным. Количественные данные, полученные для *п*-хлоранилина, соответствуют одноэлектронному процессу. Одноэлектронный процесс наблюдается и в случае *п*-анизидина и *п*-фенетидина и сопровождается, вероятно, отщеплением соответственно метоксид- и этоксид-ионов. Для анилина, *о*-толуидина и *п*-аминобензойной кислоты предполагается двухэлектронный процесс. В случае соединений, не имеющих заместителя в *пара*-положении, протекает конкурирующая реакция образования бензидина.




(18) (19) (20) (15.12)

*I* — путь *а*; $-X^-$, $-H^+$; *2* — путь *б*; $-X^-$, $-2e$, $-H^+$.

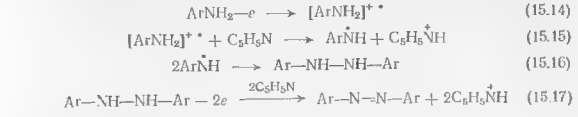
Установлено [26], что при окислении мезидина в водных растворах с pH 8 отщепляется метильная группа в положении 4. Продуктом этой реакции является *N'*-2,4,6-триметилфенил-2,6-диметилбензохинондиимин. В отличие от мезидина при окислении *п*-толуидина идет только одно- или двухэлектронный процесс *орто*-сочетания [27] (уравнение 15.13).




(15.13)

Изучено и анодное окисление *о*- и *м*-толуидинов в водных растворах [28]. Установлено, что в зависимости от pH этот процесс может протекать по одному из двух механизмов. При pH < 8 наблюдается присоединение катион-радикала промежуточным к бензидинам или к *п*-аминофениламинам. В щелочной среде образуется радикал $ArNH\cdot$, который вступает в реакцию сочетания с образованием гидразинов, окисляющихся далее до диазосоединений.

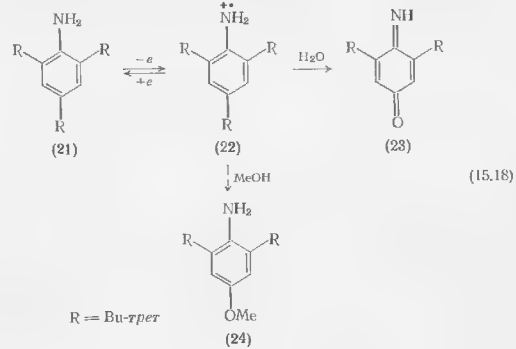
Анодное окисление ряда *пара*-замещенных анилинов в ацетонитриле в присутствии пиридина было исследовано [29] на вращающемся платиновом электроде и выделены продукты этой реакции. Оказалось, что двухэлектронный процесс окисления приводит к образованию азобензолов (уравнения 15.14—15.17).




(15.14) (15.15) (15.16) (15.17)

В ряде случаев имела место конкурирующая реакция сочетания по типу «голова — хвост».

Анодное окисление 2,4,6-три-*трет*-бутиланилина (**21**) в водном ацетонитриле [30] сопровождается потреблением электричества в количестве 4 *F*/моль и приводит к хинону (**23**). В безводном метаноле образуется соединение (**24**), а в присутствии воды — смесь соединений (**23**) и (**24**). Данные циклической вольтамперометрии и ЭПР свидетельствуют о том, что первой стадией этого процесса является одноэлектронное окисление, приводящее к катион-радикалу (**22**) (уравнение 15.18). При окислении соединения (**21**) в ацетонитриле в присутствии пиридина были получены два новых соединения (**25**) и (**26**) с выходами соответственно 60 и 25 % [31, 32].

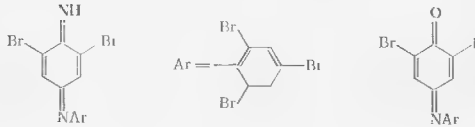



(21) (22) (23) (15.18)

(24)

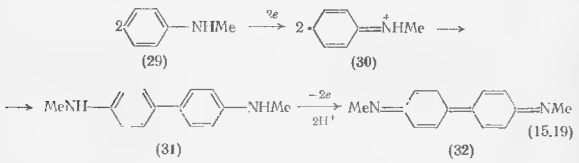
(25) (26)

Окисление 2,4,6-трибромаланилина в ацетонитриле, содержащем 2,6-лутидин, дает в качестве основного продукта азобензол [33], аналогично тому, как это имеет место в случае реакции *пара*-замещенных анилинов в присутствии пиридина [29]. В отсутствие пиридина протекает конкурирующая реакция, приводящая к окисленному диариламину (27) и продукту его гидролиза (28).




(27) (28)

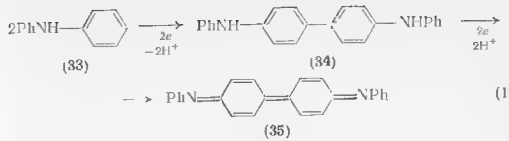
**Вторичные ароматические амины.** Анодное окисление *N*-метиланилина (29) в водных растворах исследовано в широком интервале pH [34]. На основании данных вольтамперометрии предположили, что продуктом реакции является соединение (32) (уравнение 15.19). Процесс окисления осложнен последующей реакцией между соединением (32) и *N*-метиланилином.




(29) (30) (31) (32) (15.19)

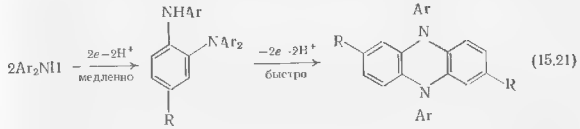
Более широко исследован процесс окисления *N*-алкиланилинов [35]. Найдено, что продуктами окисления являются замещенные бензидины и дифениламины, образующиеся соответственно в результате сочетания по типу «хвост — хвост» и «голова — хвост». Установлено, что хотя основным фактором, определяющим соотношение образующихся продуктов, является размер алкильной группы, но концентрация и pH раствора также играет важную роль. Оптимальными условиями для получения бензидинов являются сильнокислые растворы, тогда как для образования дифениламина необходимо использовать неводные среды, чтобы избежать реакций дальнейшего окисления и гидролиза. Аналогично, при окислении дифениламина (33) в ацетонитриле образуется *N*,*N*′-дифенилбензидин (34), который затем окисляется до соединения (35).






(33) (34) (35) (15.20)

Изучено окисление 4,4′-дизамещенных дифениламинов. Для изучения окисления ди-*n*-анизиламина до стабильного катион-радикала был использован метод спектроскопии ЭПР [37]. Однако соответствующие катион-радикалы бис(*n*-толил)- и бис(*n*-хлорфенил)аминов нестабильны [38]. В щелочных растворах все катион-радикалы депротонируются с образованием соответствующих радикалов, последующие реакции которых приводят к тетраарилгидразинам или к 5,10-диарил-5,10-дигидрофеназинам. Было показано [39], что направление реакции зависит от природы заместителя и основности среды. Наличие сильных оснований благоприятствует образованию гидразинов, тогда как в присутствии оснований, подобных пиридину, образуются производные дигидрофеназина. Разработаны [40] основные принципы выбора объектов для реакции циклизации и установлено, что ее промежуточным продуктом является о-фенилендиамин (36) (уравнение 15.21). Предполагают также [40], что циклизация соединения (36) протекает через образование дикатиона.



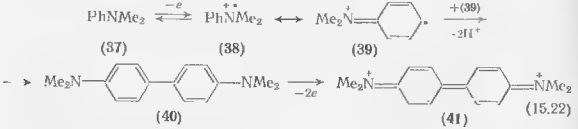

(36) (15.21)

*пара*-Монозамещенные дифениламины ведут себя в целом аналогичным образом [41], однако наличие незамещенного *пара*-положения делает возможными дальнейшие реакции сочетания, например образование *N*,*N*′-диарилбензидинов.

Реакции ароматического замещения дифениламинов хотя и изучены, но представляют, по-видимому, лишь ограниченный интерес. В частности, при цианировании *орто*- и *мета*-монозамещенных дифениламинов могут быть получены с хорошими выходами (до 65 %) *пара*-цианозамещенные амины [42]. Однако метоксилирование протекает уже менее успешно (выход около 10 %), а в результате попытки ацетоксилирования [43] были получены только смолообразные продукты [43].

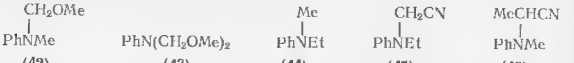
**Третичные ароматические амины.** Анодное окисление *N*,*N*′-диметиланилина (37) в водных растворах было исследовано различными методами [44—46]. Полагают, что механизм этой реакции включает стадию димеризации образующихся на аноде

катион-радикалов **(39)** [47] (уравнение 15.22). Из-за быстрой реакции димеризации (уравнение 28) наблюдать катион-радикал **(38)** ⇄ **(39)** не удалось. В связи с этим интересно отметить, что этот катион-радикал, как и катион-радикалы других замещенных аминов, может быть изучен в расплаве $AlCl_3$—NaCl при 175 °C [48]. Увеличение стабильности катион-радикалов в данной системе, по-видимому, обусловлено ее высокой кислотностью



(15.22)

Электролиз *N*,*N*-диметиланилина в метаноле, содержащем KOH, сопровождается образованием соединений **(42)** и **(43)** [10]. Однако при использовании в качестве фонового электролита нитрата аммония был получен мононитрат димера **(40)** [49]. В аналогичной реакции анодного цианирования *N*-метил-*N*-этиланилина **(44)** образуется [50] смесь продуктов **(45)** и **(46)** в соотношении 2 : 1.

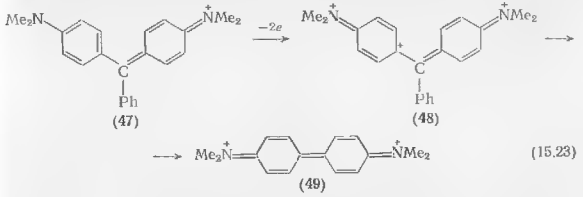



Стабильность катион-радикалов, образующихся при анодном окислении трифениламинов, зависит от природы заместителя в *пара*-положении [47]. Так, например, катион-радикал три-*п*-анизиламина чрезвычайно стабилен не только в неводных растворителях, но и в водных растворах с pH 2—6. Определена стабильность катион-радикалов трифениламинов [51] и установлено влияние замещения в *пара*-положении на скорость реакции и выход бензидина [52, 53].

При окислении в ацетонитриле на платиновом аноде замещенные ди- и трифениламины могут циклизоваться, хотя и с низким выходом, в карбазолы [54]. Эта реакция протекает через образование дикатиона, но только в том случае, когда соответствующий катион-радикал стабилен.

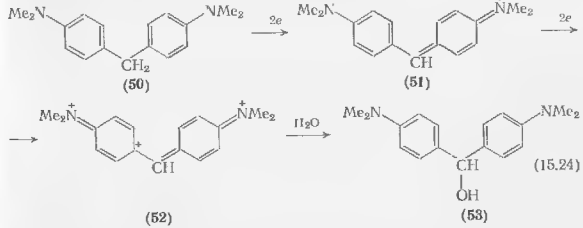
***п*-Диметиламинофенилметаны.** Установлено, что некоторые трифенилметановые красители [55], например **(47)**, подвергаются анодному окислению, которое сопровождается отщеплением фрагмента, содержащего центральный атом углерода (уравнение 15.23). Показано, что первой стадией этого процесса является перенос двух электронов. Природа последующих стадий **(48)**→**(49)** неясна, хотя вполне вероятно, что они протекают через промежуточное циклопропановое производное, которое, как полагают [56], образуется при химическом окислении краснителя **(47)**.





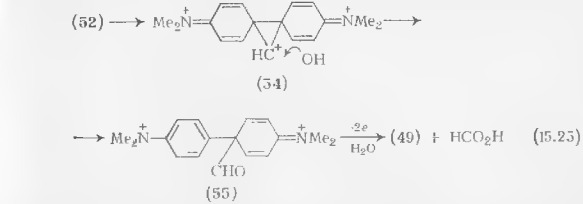
(15.23)

Дифенилметан **(50)** при электролизе в водной кислой среде образует соединение **(49)** [55] или **(52)** [57]. Соединение **(52)** было выделено в одной из ранних работ. Это позволило предположить, что данный процесс протекает по уравнениям (15.24) и (15.25).

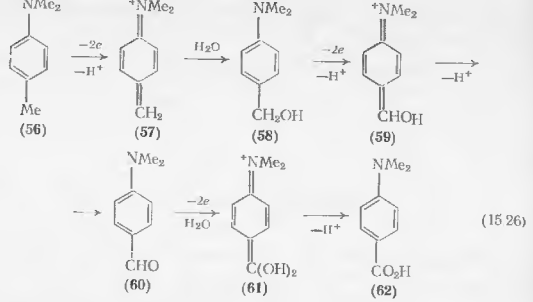


(15.24)

Учитывая вышеизложенное, не вызывает удивления и тот факт, что окисление *N*,*N*-диметил-*п*-толуидина **(56)** протекает по боковой цепи [55] и сопровождается образованием альдегида **(60)** и кислоты **(62)** (уравнение 15.26), а не димеризацией. В ацетонитриле соединение **(56)** подвергается одноэлектронному окислению до катион-радикала, который отщепляет протон с образованием соответствующего бензильного радикала [57а]. Димеризация бензильных радикалов приводит к бензилу.



(15.25)

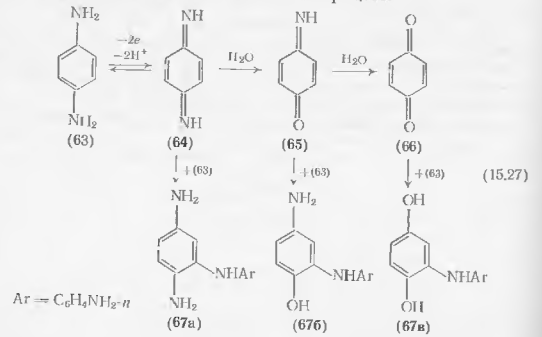



(15.26)

### 15.4.2. Фенилендиамины

Анодное окисление фенилендиаминов осложнено множеством последующих химических реакций, поэтому этот вопрос будет рассмотрен здесь кратко. Подробнее он освещен в монографии [58].

Анодное окисление *п*-фенилендиамина в водном растворе [59, 60] и в ацетонитриле [61] исследовано на количественном уровне. Совокупность реакций, протекающих в водном растворе, описана упрощенной схемой [58], не учитывающей наличие предшествующих реакций и кислотно-основных равновесий. Согласно этой схеме, после начальной стадии двухэлектронного окисления до бензохинондиимина (**64**) происходят быстрый гидролиз и реакции 1,4-присоединения (уравнение 15.27), приводящие к смеси продуктов (**67а**)—(**67в**). Их дальнейшее окисление в еще большей степени осложняет процесс.




(15.27)

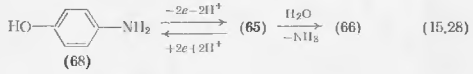


Окисление *п*-фенилендиамина на электродах из $SnO_2$ было исследовано также методом спектроскопии отражения [62]. Изучено окисление *N,N*-диметил-*п*-фенилендиамина в кислой среде методами тонкослойной электрохимии [63] и электролиза при контролируемом потенциале [64].

### 15.4.3. Аминофенолы

Процесс анодного окисления *п*-аминофенола в водных растворах строго следует механизму *EC*, вследствие чего это соединение стало модельным объектом, на котором проверяли применимость различных электрохимических методов для исследования процессов типа *EC* [58].

В случае *п*-аминофенола (**68**) за электродной реакцией двухэлектроннного окисления следует гидролиз образовавшегося хиноимина (**65**) (уравнение 15.28). Скорость гидролиза зависит от pH и была определена хронопотенциометрией с реверсом тока, циклической вольтамперометрией и потенциометрическими методами [65, 66], а также методом тонкослойной электрохимии [67].

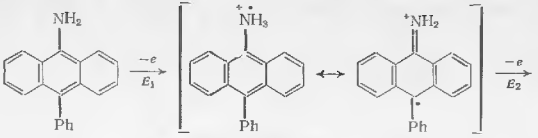



(15.28)

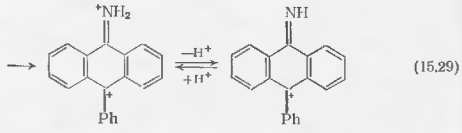
### 15.4.4. Аминоантрацены

Анодное окисление 9-аминоантраценов в ацетонитриле долгое время являлось объектом интенсивного исследования [68—71]. Эту реакцию исследовали методами циклической вольтамперометрии, электролиза при контролируемом потенциале и спектроскопии ЭПР.

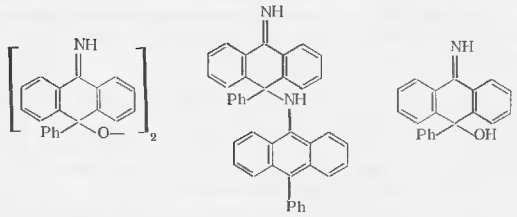
9-Амино-10-фенилантрацен (**69**) на платиновом электроде дает две полярографические волны при +0,17 и +1,02 В (отн. $Ag/Ag^+$). Окисление при +0,2 В привело к катион-радикалу (**70**) ↔ (**71**), который зафиксирован методом ЭПР [68]. Волна при более положительном потенциале была приписана окислению катион-радикала до дикатиона (**72**). Структура продуктов, образующихся в результате электролиза при контролируемом потенциале, согласуется с такой интерпретацией. Так, окисление при потенциале, отвечающем области между двумя волнами, в присутствии кислорода дает пероксид (**74**), а в присутствии основания (дифенилгуанидин)—димер (**75**) типа «голова—хвост». Окисление при более положительных потенциалах приводит к дикатиону, который реагируя с водой, образует соединение (**76**). Гидролиз соединений (**74**)—(**76**) приводит к соответствующим оксопроизводным.



(69) (70) (71)

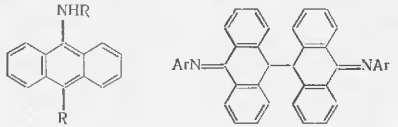


(72) (73) (15.29)



(74) (75) (76)

Изучен также ряд *N*-замещенных 9-аминоантраценов **(77)** [68, 71] и установлено, что их поведение в целом аналогично поведению 9-амино-10-фенилантрацена **(69)**. При отсутствии заместителя в положении 10 образуется соединение **(78)**.



(77) (78)

## 15.5. Амино- и аминофенилэтилены

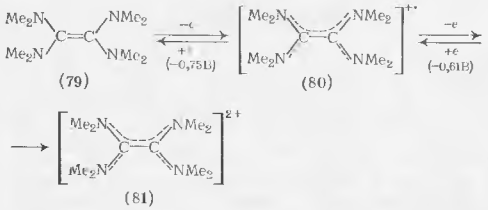
Анодное окисление этиленов, полностью замещенных амино- или аминофенильными группами, приводит к образованию до-



вольно стабильных катион-радикалов и дикатионов. В тех случаях, когда один из углеродных атомов в этилене остается незамещенным, может протекать быстрая реакция димеризации.

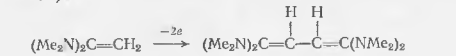
### 15.5.1. Аминоэтилены

Установлено, что тетракис(диметиламино)этилен **(79)** на ртутном капающем электроде подвергается двухстадийному окислению, образуя на первой стадии катион-радикал **(80)**, а на второй — дикатион **(81)**. Структура катион-радикала **(80)** была исследована методом спектроскопии ЭПР и сопоставлена со структурой *N,N,N′,N′*-тетраметилфениленднамина [72]. Полученный спектр свидетельствовал о наличии существенных препятствий вращению вокруг связи этиленовый углерод — азот.



(79) (80) (81) (15.30)

1,1-Бис(диметиламино)этилен **(82)**, имеющий одно незамещенное положение, окисляется электрохимически до 1,1,4,4-тетракис(диметиламино)бутадиена-1,3 **(83)** [73], который в свою очередь подвергается обратимому двухэлектронному окислению при аномально низком анодном потенциале, равном —0,8 В (отн. нас. КЭ).



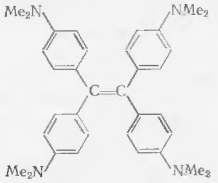
(82) (83) (15.31)

Изучено анодное окисление *n*-диметиламиноэтиленов [74], в ходе которого методами циклической кулонометрии и вольтамперометрии определено время жизни ряда катион-радикалов. В ацетонитриле период полураспада этих катион-радикалов колебался от $3 \cdot 10^{-3}$ с до нескольких дней. В цитируемой работе рассмотрены структурные факторы, определяющие стабильность катион-радикалов и направление их последующих реакций.

### 15.5.2. Аминофенилэтилены

Методами вольтамперометрии, вольтамперомстрии на вращающемся дисковом электроде и кулонометрии при контролируемом потенциале было показано, что тетракис

(*n*-*N*,*N*-диметиламинофенил)этилен (**84**) подвергается двухэлектронному окислению до соответствующего дикатиона [75].




(84)

**Библиографический список**


1. R. A. Benkeser, E. M. Kaiser, and R. F. Lambert, J. Am. Chem. Soc., *86*, 5272 (1964).
2. K. K. Barnes and C. K. Mann, J. Org. Chem., *32*, 1474 (1967).
3. A. U. Blackham, S. Kurak, and J. L. Palmer, J. Electrochem. Soc., *122*, 1081 (1975).
4. N. A. Hampson, J. B. Lee, and K. I. MacDonald, Electrochim. Acta, *17*, 921 (1972).
5. S. F. Nelsen and P. J. Hintz, J. Am. Chem. Soc., *94*, 7114 (1972).
6. J. R. Lindsay Smith and D. Masheder, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1732 (1977).
7. R. F. Dapo and C. K. Mann, Anal. Chem., *35*, 677 (1963).
8. C. D. Russel, ibid., *35*, 1291 (1963).
9. R. Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 679 (1975).
10. N. L. Weinberg and E. A. Brown, J. Org. Chem., *31*, 4054 (1966).
11. P. J. Smith and C. K. Mann, ibid., *33*, 316 (1968).
12. N. L. Weinberg, ibid., *33*, 4326 (1968).
13. J. E. Barry, M. Finkelstein, E. A. Mayeda, and S. D. Ross, ibid., *39*, 2695 (1974).
14. J. Y. Becker, L. L. Miller, and F. R. Stermitz, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *68*, 181 (1976).
15. S. Mizuno, Y. Hirata, and K. Takei, J. Electrochem. Soc. Jpn., Overseas Ed., *29*, 31 (1961); Chem. Abstr., *60*, 11889 (1964).
16. S. Mizuno, Y. Hirata, and K. Takei, Nagoya Kogyo Kaigáju Gakuho, *14*, 48 (1962); Chem. Abstr., *60*, 11889 (1964).
17. H. P. Gogolin and H. Wendt, Chem.-Ing-Tech., *48*, 797 (1976).
18. Y. Takayama, T. Harada, and S. Miduno Bull. Chem. Soc. Jpn., *12*, 342 (1937).
19. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, Chem. Rev., *68*, 449 (1968).
20. F. Fichter and M. Schmidt, Helv. Chim. Acta, *3*, 704 (1920).
21. D. M. Mohilner, R. N. Adams, and W. J. Argersinger Jr., J. Am. Chem. Soc., *84*, 3618 (1962).
22. Y. Matsuda, A. Shono, C. Iwakura, Y. Ohshiro, T. Agawa, and H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn., *44*, 2960 (1971).
23. L. Dunsch, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *61*, 61 (1975).





24. M. Breitenbach and K. H. Heckner, ibid., *58*, 1 (1975).
25. J. Bacon and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *90*, 6596 (1968).
26. P. G. Desideri, L. Lepri, and D. Heimler, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *63*, 187 (1975).
27. P. G. Desideri, L. Lepri, and D. Heimler, ibid., *52*, 105 (1974).
28. P. G. Desideri, L. Lepri, and D. Heimler, ibid., *52*, 93 (1974).
29. W. Wawzonek and T. W. McIntyre, J. Electrochem. Soc., *114*, 1025 (1967).
30. G. Cauquis, G. Fauvolot, and J. Rigaudy, C. R. Acad. Sci., *264*, 1758 (1967).
31. G. Cauquis, J. L. Cros, and M. Genies, Bull. Soc. Chim. Fr., 3769 (1971).
32. G. Cauquis and J. L. Cros, ibid., 3760 (1971).
33. G. Cauquis, J. P. Coquand, and J. Rigaudy, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *268*, 2265 (1969).
34. Z. Galus and R. N. Adams, J. Phys. Chem., *67*, 862 (1963).
35. R. L. Hand and R. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., *96*, 850 (1974).
36. V. Dvorak, I. Kemec, and J. Zyka, Microchem. J., *12*, 99 (1967).
37. G. Cauquis and D. Serve, Tetrahedron Lett., 17 (1970).
38. G. Cauquis, H. Delhomme, and D. Serve, ibid., 4113 (1971).
39. G. Cauquis, H. Delhomme, and D. Serve, Electrochim. Acta, *21*, 557 (1976).
40. P. Berkenkotter and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *120*, 346 (1973).
41. D. Serve, Electrochim. Acta, *21*, 1171 (1976).
42. K. Yoshida and T. Fueno, J. Org. Chem., *37*, 4145 (1972).
43. K. Yoshida and T. Fueno, ibid., *41*, 731 (1976).
44. T. Mizoguchi and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *84*, 2058 (1962).
45. Z. Galus and R. N. Adams, ibid., *84*, 2061 (1962).
46. Z. Galus, R. M. White, F. S. Rowland, and R. N. Adams, ibid., *84*, 2065 (1962).
47. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York, 1969, p. 351.
48. H. L. Jones and R. A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., *49*, 281 (1974).
49. N. J. Weinberg and T. B. Reddy, J. Am. Chem. Soc., *90*, 91 (1968).
50. S. Andreades and E. W. Zahnow, Meet. Electrochem. Soc., Electroorg. Sect., Dallas, Tex., 1967, Abstracts of Papers, p. 15.
51. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *88*, 3498 (1966).
52. R. F. Nelson and R. N. Adams, ibid., *90*, 3925 (1968).
53. A. Vallat and E. Lavison, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *74*, 309 (1976).
54. R. Reynolds, L. L. Line, and R. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., *96*, 1087 (1974).
55. Z. Galus and R. N. Adams, ibid., *86*, 1666 (1964).
56. V. Hanousek and M. Matrka, Coll. Czech. Chem. Commun., *24*, 16 (1959).
57. F. Esherich and M. Moest, Z. Electrochem., *8*, 849 (1902).
57a. M. Melicharek and R. F. Nelson, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *26*, 201 (1970).
58. См. сс. [47], гл. 8, 10.
59. H. B. Mark and F. C. Anson, Anal. Chem., *35*, 722 (1963).
60. M. D. Hawley, Ph. D. thesis, University of Kansas, Lawrence, Kan., 1965.
61. V. Solis, T. Iwasita, and M. C. Giordano, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *73*, 91 (1976).

62. F. Moellers and R. Memming, Ber. Bunsenges Phys. Chem., *77*, 879 (1973).
63. D. Levievre, A. Henriet, and V. Plichon, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *78*, 281 (1977).
64. D. Levievre and V. Plichon, ibid., *78*, 301 (1977).
65. M. D. Hawley and R. N. Adams, ibid., *10*, 376 (1965).
66. A. C. Testa and W. H. Reinmuch, Anal. Chem., *32*, 1512 (1960).
67. V. Plichon and G. Faure, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *44*, 279 (1973).
68. J. P. Billon, G. Cauquis, J. Raison, and Y. Thibaud, Bull. Soc. Chem. Fr., *199* (1967).
69. G. Cauquis, J. Badox-Lambling, and J. P. Billon, ibid., 1433 (1965).
70. G. Cauquis and J. P. Billon, C. R. Acad. Sci., *255*, 2128 (1962).
71. J. Raison, Bull. Soc. Chim. Fr., 959 (1963).
72. K. Kuwata and D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., *86*, 2101 (1964).
73. J. M. Fritsch and H. Weingarten, ibid., *90*, 793 (1968).
74. J. M. Fritsch, H. Weingarten, and J. D. Wilson, ibid., *92*, 4039 (1970).
75. A. J. Bard and J. Phelps, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *25*, App. 2 (1970).

Научное издание

**Органическая электрохимия**

Редактор *М. Н. Пастушенко*
Художник *Н. В. Носов*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *Н. Ю. Белякова, В. М. Скитина*
Корректоры *М. А. Ивлиева, М. В. Черниховская*

ИБ № 2075

Сдано в наб. 23.11.87. Подп. в печ. 23.05.88. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 29,5. Усл. кр.-отт. 29,5. Уч.-изд. л. 34,52. Тираж 5190 экз. Заказ № 2481. Цена 4 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 21/2.

Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14, с набора Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.